



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on hydrogen ion migration of BaTiO ₃ -based dielectric materials in multi-layer ceramic capacitors
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.r7175
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89644
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshito_Saito.pdf



博士学位論文

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)

齊藤 義人

北海道大学大学院理学院

自然史科学専攻

2023年3月

目次

第1章 序論.....	4
1-1 本研究の背景.....	5
1-2 積層セラミックコンデンサにおける電氣的信頼性の課題.....	7
1-3 本研究で用いた分析技術 (二重収束型二次イオン質量分析計 Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)	16
1-4 本研究の目的と各章の構成.....	23
1-5 第1章の参考文献.....	24
第2章 高加速温湿度ストレス試験における 積層セラミックコンデンサの漏れ電流増加原因の推定 ー水素イオンー	27
2-1 本章の背景および目的.....	28
2-2 実験方法.....	29
2-3 結果および考察.....	32
2-3-1 高加速温湿度ストレス試験における 積層セラミックコンデンサの漏れ電流への端子電極厚みの影響.....	32
2-3-2 高加速温湿度ストレス試験における 積層セラミックコンデンサの漏れ電流増加原因の推定.....	36
2-4 結論.....	40
2-5 第2章の参考文献.....	41
第3章 高加速温湿度ストレス試験における 積層セラミックコンデンサへの水蒸気の浸入.....	43
3-1 本章の背景および目的.....	44
3-2 実験方法.....	48
3-3 結果および考察.....	50
3-4 結論.....	55
3-5 第3章の参考文献.....	55
第4章 高加速温湿度ストレス試験による積層セラミックコンデンサ用 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...58	
4-1 本章の背景および目的.....	59
4-2 実験方法.....	60
4-3 結果および考察.....	64
4-4 結論.....	69

4-5	第4章の参考文献.....	70
第5章 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.....	71
5-1	本章の背景および目的.....	72
5-2	実験方法.....	72
5-3	結果および考察.....	75
5-4	結論.....	86
5-5	第5章の参考文献.....	86
第6章 総括.....		
6-1	本研究の総括.....	89
6-2	今後の展望.....	91
6-3	第6章の参考文献.....	92
	謝辞.....	93

第 1 章 序論

第1章 序論

1-1 本研究の背景

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^{1,2}。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、Fig. 1-1に示すように、17の目標と169のターゲットからなる『持続可能な開発目標（SDGs: Sustainable Development Goals）』が提唱された。SDGsは、経済、社会、環境のどれか一つではなく、三つのバランスを取りながら、よりよい世界を目指すものである。



Fig. 1-1 2030年までに達成すべき17の目標³

その中でも、『13. 気候変動に具体的な対策を』は気候変動の課題であり、これは、我々の時代において、最大の課題の一つであり、すべての国の持続可能な開発を達成するための能力に影響を及ぼす^{1,2}。例えば、気候変動により生じる自然災害は、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。また、気候変動により生じる問題として、世界的な気温上昇、海面上昇の結果、多くの沿岸地帯及び低地帯の国々に深刻な影響を与え、多くの国と地球の生物維持システムが存続の危機に直面している^{1,2}。

このように、気候変動は様々な課題に関わっており、気候変動が解決に向けて前進すれば、様々な課題も解決に向かうと考えられることから、気候変動に注目する。

気候変動はすべての大陸や国に多岐に渡り影響を及ぼしているため、より多くの国々が

災害リスク削減戦略を実施している。このような状況において、気象の予測、気候変動の調査研究、及び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（World Meteorological Organization: WMO）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⁴。

WMO では、下記を促進している⁴。

- ・気象、気候、水関連データを提供するための統合型地球システム観測ネットワークの確立。
- ・気象、気候、水関連データの提供と迅速な交換のためのデータ管理センターと通信システムの確立と維持。
- ・世界中で採用されている実践と手順の適切な統一性を確保し、データと統計の均一性を確認するために、観測と監視のための基準作成。
- ・災害リスクの低減や気候変動への適応をするために、交通（航空、海上及び陸上）、水資源管理、農業、健康、エネルギーなどの分野における気象、気候、水関連サービスの提供。
- ・水文学における活動、および各地域における国家気象・水文学サービス間のより緊密な協力。
- ・気象学および関連分野における研究と訓練の調整。

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。現在、1万を超える有人および自動の地上気象観測所、1000の上空気象観測所、7000の船舶、100の係留ブイと1000の漂流ブイ、数百の気象レーダー、3000機の特種装備の民間航空機が、毎日、大気、陸上、海洋表面の主要パラメータを測定している⁵。さらに、約30機の気象衛星と約200機の研究衛星を加え、気象・水文・地球物理学的観測のためのグローバルネットワークの規模を把握している⁵。収集された観測データは、WMOの観測機器・観測方法プログラム(IMOP)で定められた技術基準に基づき、WMO情報システム(WIS)を通じて世界各国が自由に利用できるようになる⁵。

WMOは、この世界的なネットワークの構築、維持、継続的な拡大を促進した⁵。また、WMOが共催する全球気候観測システム(GCOS)と全球海洋観測システム(GOOS)も、気候予測や気候変動検知の開発に必要なデータ収集を改善する上で大きな役割を果たしている⁵。

こういった観測は電子デバイス（センサ、半導体、積層セラミックコンデンサ、インダクター等）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・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。

このことから、過酷な環境においても、電子デバイスで多く用いられる受動部品、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。電氣的信頼性に優れた MLCC を実現することは、正確且つ長期間に渡り取得でき、世界、社会、文化の発展に極めて重要な意義を持つ。

また、このような MLCC を実現することは、5G やサーバー等のインフラ構築、IoT の広がり、自動車の電装化、医療機器の高度化といった、豊かな社会の実現にも貢献できる。

1-2 積層セラミックコンデンサにおける電氣的信頼性の課題

本節では、電子デバイスで多く用いられる受動部品、小型・大容量・高信頼性を満足する卑金属 Ni 内部電極を有する BaTiO₃ 系誘電体材料の積層セラミックコンデンサ (Multi-Layer Ceramic Capacitor : MLCC) の構造、電気特性に触れ、電氣的信頼性の課題について取り上げる。

MLCC は、Fig.1-2 に示すように誘電体、内部電極が層状の積み重ねられた内部構造を持ち、Cu・Ni・Sn で構成される端子電極が積層構造の両側端面に形成された構造である。

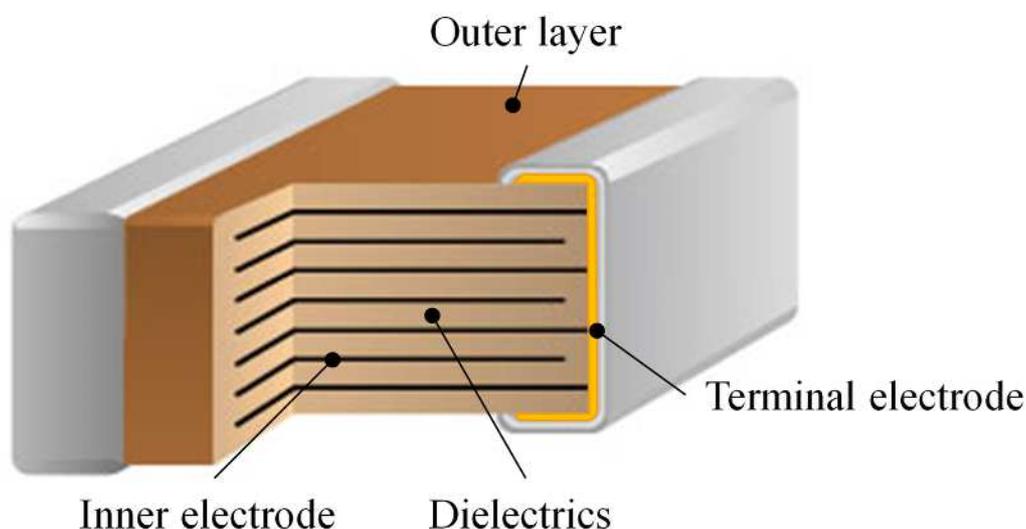


Fig. 1-2 積層セラミックコンデンサの模式図.

MLCC の電気特性は、基本的には、静電容量、誘電損失、絶縁抵抗 (漏れ電流) で整理される。これらが温度、湿度、交流電圧 (周波数)、直流電圧といった使用環境によって変化する。静電容量は下式に示すように定義され、静電容量を大きくするためには、誘電体の比誘電率を大きくする、1層当たりの有効電極面積を大きくする、誘電体層数を多くする、誘電体層厚みを薄くする、という4つの方策がある。

$$C = \frac{\epsilon_r \times \epsilon_0 \times S_0 \times n}{t} \quad (1-1)$$

C : 静電容量 (F)

ϵ_r : 誘電体の比誘電率 (-)

ϵ_0 : 真空の誘電率 8.854×10^{-12} (F/m)

S_0 : 1層あたりの有効面積 (m^2)

n : 誘電体層数 (-)

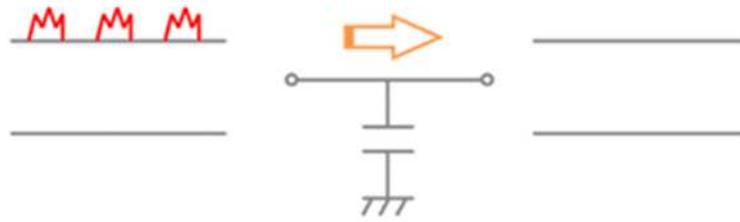
t : 誘電体層厚み (m)

Table 1-1, Fig. 1-3 に示すように、電気回路において MLCC はデカップリング用、カップリング用、平滑用といった重要な役割を果たしている。

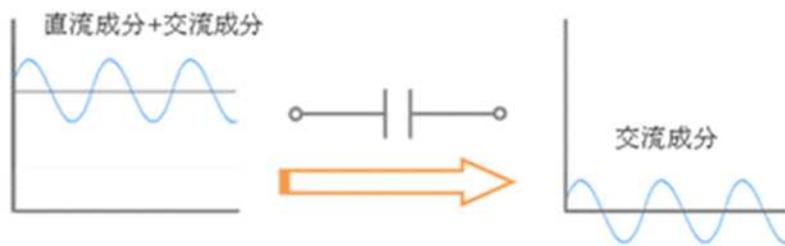
Table 1-1 電気回路における MLCC の役割 (一例) ^{6,7}

用途	役割
デカップリング用	現実の回路では、電源ラインなどに存在するインピーダンスによって、電源ラインの電圧変動が大きくなると駆動回路の動作が不安定になる。 コンデンサは交流電圧・電流（交流成分）を通し、直流電圧・電流（直流成分）を通さないという特性を有している。 この特性を利用し、Fig. 1-3 に示すように、回路などの電源から流入するノイズをグラウンドに逃がし、IC などの負荷電流の急激な変化に対し安定した電流を供給し続ける目的で、コンデンサが使用される。
カップリング用	回路上の IC などの能動素子の動作条件はそれぞれで異なるため、これらを結合する場合、回路間を行き来する直流成分を除去する目的で、コンデンサが Fig. 1-3 に示すように使用される。
平滑用	電源回路において、整流後のリップルを抑え、より直流に近くなるように信号を平滑化する目的で、コンデンサが Fig. 1-3 に示すように使用される。 コンデンサを整流後に配置することで、電圧が高い時にはコンデンサに蓄電され、低い時には放電されるため、電圧の変動を抑えることができる。

(a)



(b)



(c)

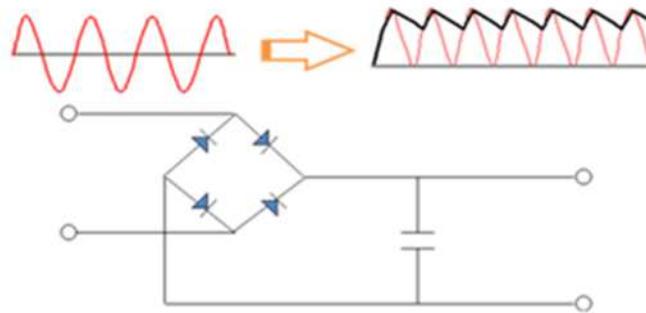


Fig. 1-3 電気回路における MLCC の役割⁷. (a) デカップリング用コンデンサ, (b) カップリング用コンデンサ, (c) 平滑用コンデンサ

MLCC の絶縁抵抗 (漏れ電流) については, Fig. 1-4 に示すように, 直流電圧が MLCC に印可されることで, 絶縁体である誘電体に電界がかかり, 微小な電流が誘電体中に流れることで観測される. ただ, このような微小な電流の場合, 電子デバイスの動作は不安定にならない.

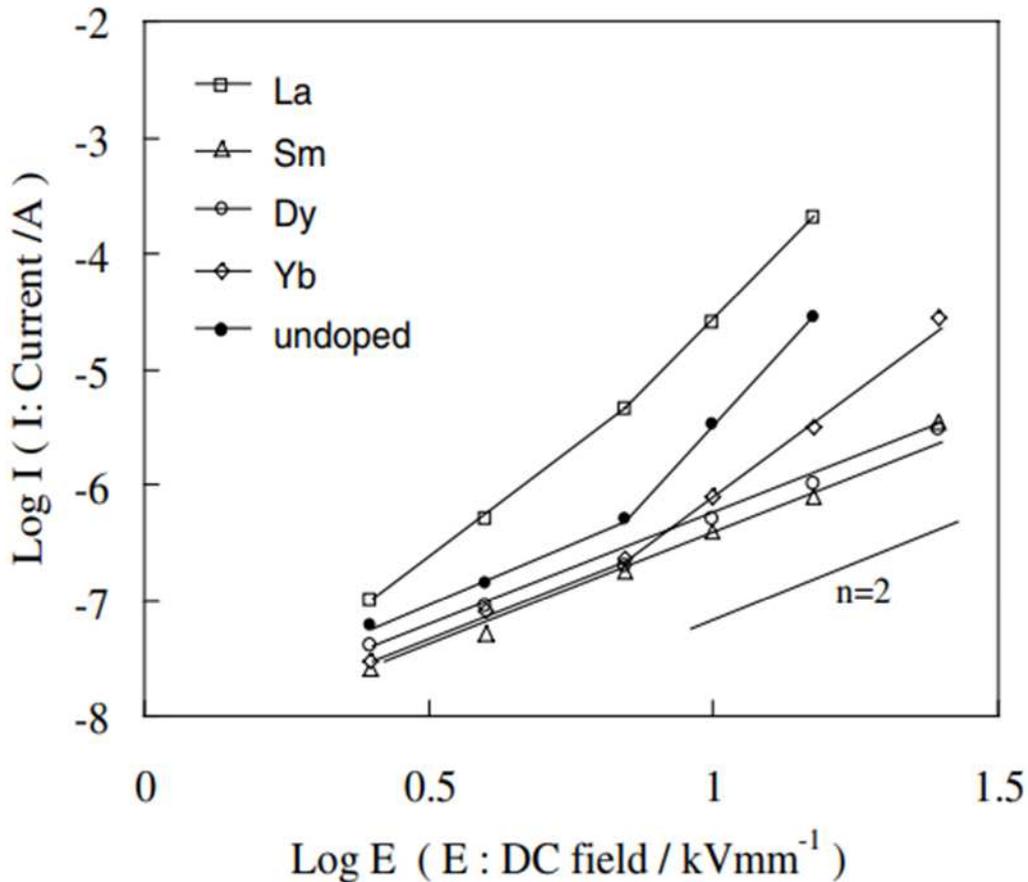


Fig. 1-4 希土類元素ドーパ（1.5 atom%）および希土類元素アンドープ BaTiO₃における漏れ電流-電界強度カーブ（150 °C）⁸. (図内の undoped は希土類元素アンドープ, n=2 は空間電荷電源電流の傾きを指す)

ここから、電氣的信頼性の課題について述べる。先ほど述べた漏れ電流に関し、近年、高性能な電子デバイスが広がり、これらが過酷な環境で長期間使用される中で、直流電圧が MLCC に印可され続けられることで、微小な漏れ電流が徐々に増加し、最終的に、MLCC がショートし、電気デバイスが故障に至るケースがある。MLCC の漏れ電流がこのレベルまで増加すると、電子デバイスは正常に稼働しない。

このような状況を避けるために、電氣的信頼性は重要特性であり、この信頼性を評価する上で、重要な試験は、高温負荷試験もしくは高温加速寿命試験（Highly Accelerated Life Time Test: HALT）、高温高湿負荷試験もしくは HAST（Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress Test: HAST）である。前者は高温・電界における電氣的信頼性、後者は高温・高湿・電界における電氣的信頼性である。

一つ目の高温・電界における電氣的信頼性の結果（HALT: 150 °C, 10.5 kV/mm）を Fig. 1-5 に示す。この漏れ電流増加メカニズムは、多くの研究から⁹⁻¹⁶、Fig. 1-6 に示すように、還元雰囲気下の焼成で生じた誘電体層 BaTiO₃ 中の酸素空孔が、カソード側にマイグレーション

ンすることで、誘電体層内の電圧分担が変化し、漏れ電流が増加すると考えられている。このように、高温・電界における漏れ電流増加メカニズムは、誘電体中の酸素空孔マイグレーションであると推定される。このような故障を防ぐため、耐還元性誘電体を使用した MLCC 用材料が開発され、高温・高電界における電氣的信頼性の向上を図っている¹⁷⁻²⁰。

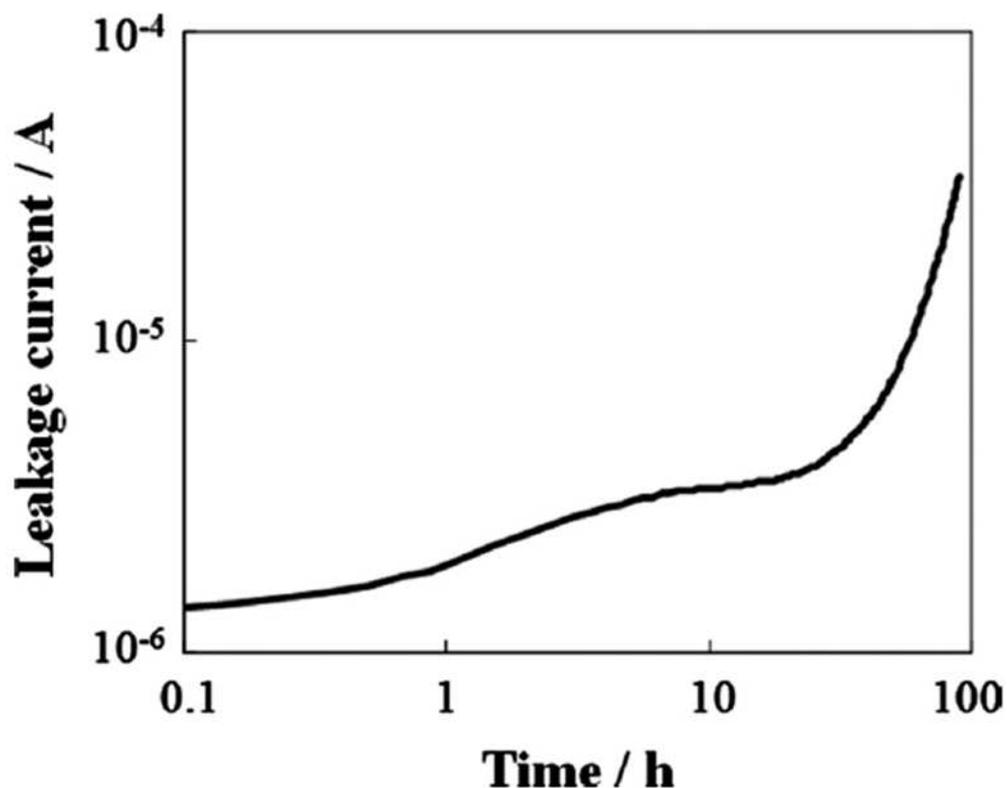


Fig. 1-5 MLCC の漏れ電流における時間依存性 (150 °C, 10.5 kV/mm)⁸。

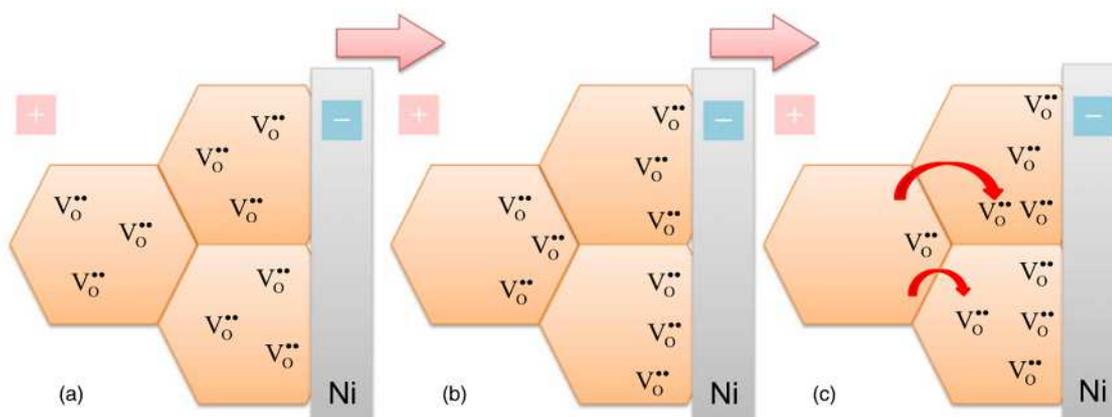


Fig. 1-6 酸素空孔マイグレーションの模式図¹⁶。(a) 酸素空孔の初期位置, (b) HALT 初期での酸素空孔の位置, (c) HALT 後期での酸素空孔の位置

次に、二つ目の重要特性である高温・高湿・電界における電氣的信頼性を述べるが、この漏れ電流の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。これらに関する先行研究では、いくつか述べられており、例を挙げると、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（以下、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）、誘電体への水素イオン浸入といったような報告がある。これらについて下記に述べる。

一般的に、この信頼性を調べる試験規格として、Table 1-2 に示すような方法がある。

Table 1-2 試験規格

試験規格の名称	温度 (°C)	相対湿度 (%RH)	試験時間 (h)
環境試験方法 —電気・電子— 第 2-78 部：高温高湿（定常）試験方法（試験記号：Cab） （Environmental testing - Part 2-78: Tests-Test Cab: Damp heat, steady state） IEC60068-2-78	40±2	93±3	12, 16, 24, 48, 96, 240, 504, 1344
環境試験方法 —電気・電子— 基本的に構成部品を対象とした高温高湿，定常状態の促進試験 （Environmental testing - Part 2: Tests-Test Cy: Damp heat, steady state, accelerated test primarily intended for components） IEC60068-2-67	85±2	85±5	168, 504, 1000, 2000
環境試験方法 —電気・電子— 高温高湿，定常（不飽和加圧水蒸気） （Environmental testing - Part 2: Tests methods-Test Cx: Damp heat, steady state (unsaturated pressurized vapor)） IEC60068-2-66	110±2	85±5	96, 192, 408
	120±2	85±5	48, 96, 192
	130±2	85±5	24, 48, 96

『環境試験方法 —電気・電子— 第 2-78 部』において、供試品への電氣的バイアス印可の記載はないが、『動作可能な状態とするか、又は製品規格に規定する状態とする』とあ

ることから、MLCCの評価においては、一般的に定格電圧を印可される。

そして、加速性を高めるために、85℃/85%RH, 120℃/85%RHといった高温高湿条件で、電氣的バイアスを印可する場合がある。これらは、『環境試験方法—電気・電子—基本的に構成部品を対象とした高温高湿、定常状態の促進試験』、『環境試験方法—電気・電子—高温高湿、定常（不飽和加圧水蒸気）』である。後者は、高加速度温湿度ストレス試験（Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress Test: HAST）と呼ばれる。

チップサイズ 3.2 mm×1.6 mm×1.6 mm, 公称静電容量 10 μF, 定格電圧 16 V の MLCC を用いて、HAST (121℃/85%RH) を行うと、Fig. 1-7, Fig. 1-8 に示すように、MLCC の故障（漏れ電流の増加閾値 5~20 mA）、クラックが MLCC に発生することが報告されている²¹。クラックについては、MLCC の内部に浸入した水蒸気、水分の電氣分解で生じた水素イオンによって、内部電極と誘電体層の結合を切断したと推定されている²¹。

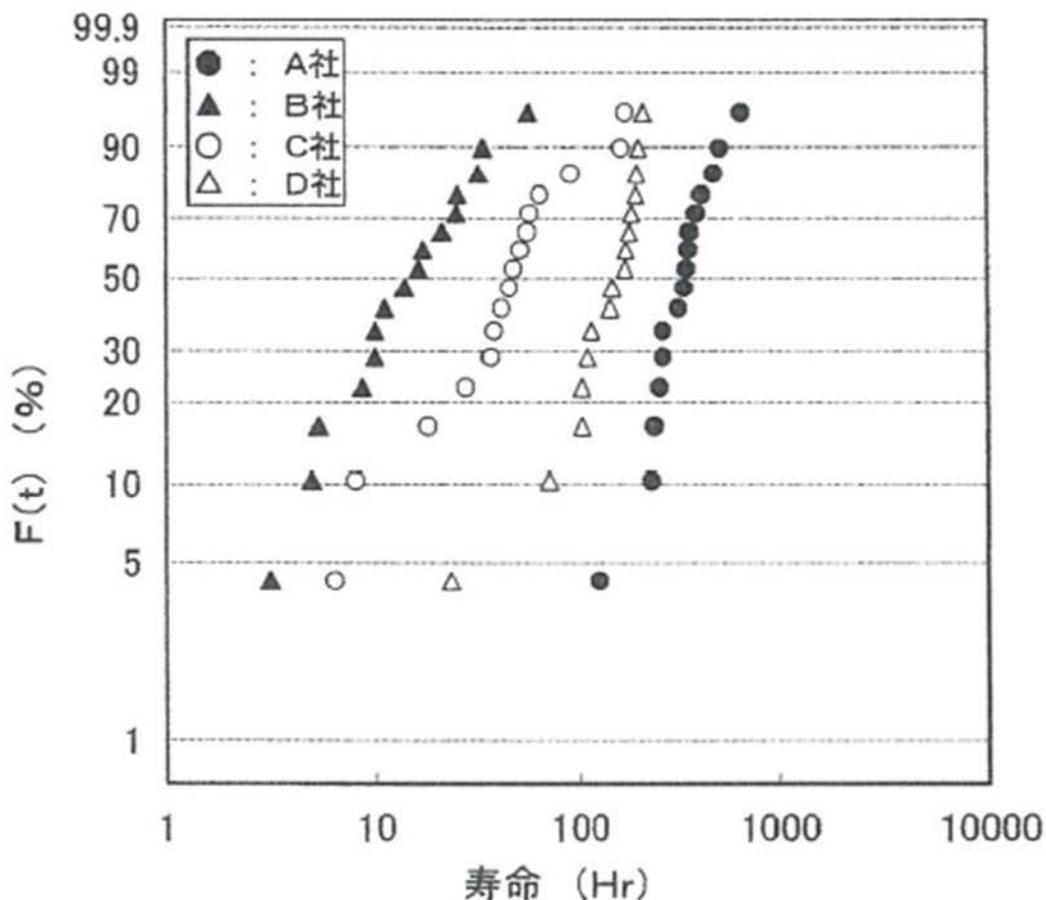


Fig. 1-7 故障寿命分布のメーカー間比較結果²¹。

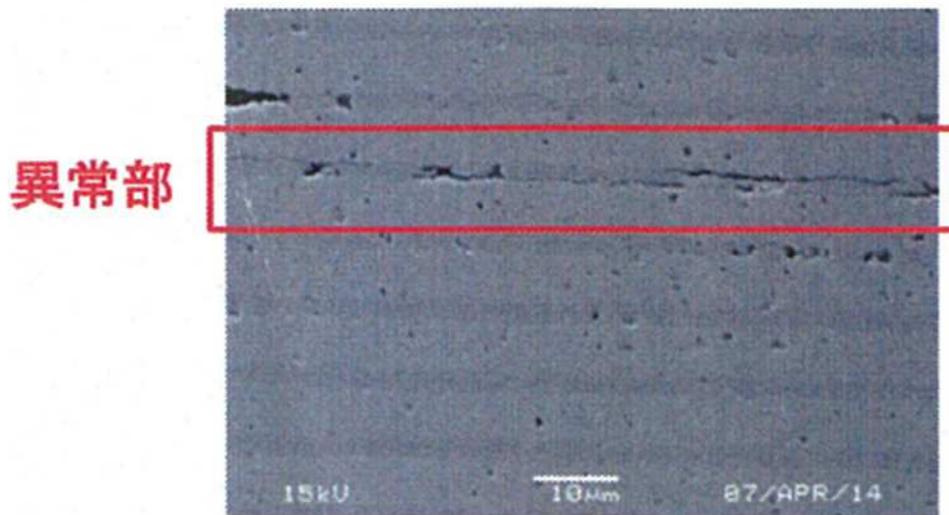


Fig. 1-8 故障品断面の SEM 観察結果²¹.

この先行研究では、MLCC クラックと漏れ電流増加の関係については述べられていないが、クラックと漏れ電流の関わりを調査された先行研究がある。それは、クラックが予め導入された MLCC を用いて、22 °C, 85% RH, 15 V の環境下で 300 h 試験終了後、クラックを SEM/EDS 分析にて観察されている²²。観察結果を Fig. 1-9 に示す。

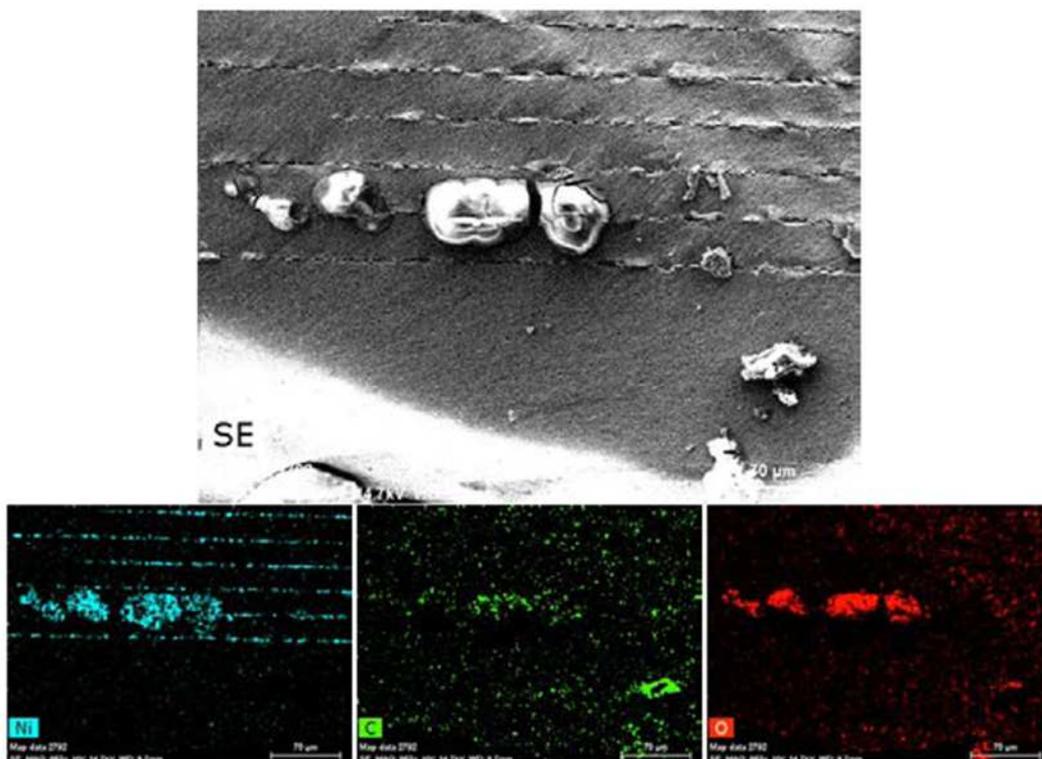


Fig. 1-9 卑金属 Ni 内部電極を有する MLCC (公称静電容量 1 μ F, 定格電圧 50 V) における湿度試験 (22 °C, 85% RH, 15 V, 300 hours) 後の SEM/EDS マッピング像²²。

Ni, C, O を含むアモルファスがアノード側の内部電極側に主に形成されている²²。これは、クラックがあることで、水蒸気がクラックに触れ、電界が印可された内部電極間で、内部電極がイオン化し、マイグレーションしたと推定されている²²。

この生成物の導電率は不明であるが、絶縁体である誘電体と比べると、この生成物の導電率は誘電体より低いと考えられることから、漏れ電流の増加は、クラックへの内部電極の電ロケミカルマイグレーションであると考えられる。

一方で、クラックが関与しない漏れ電流の増加メカニズムとして、TiO₂系セラミックコンデンサ（プレート厚み：0.71 mm, 直径：7.4 mm, 上下面の中央部付近に直径 5.5 mm の Ag 電極形成）を用いて、0.01 M の NaOH 水溶液中で 3 V の直流電圧を印可することで、水の電気分解をさせ、水素チャージさせたと見なし、水素チャージ前後で、漏れ電流(I) – 電圧カーブ(V)の特性がどのように変化するか調査されている²³。

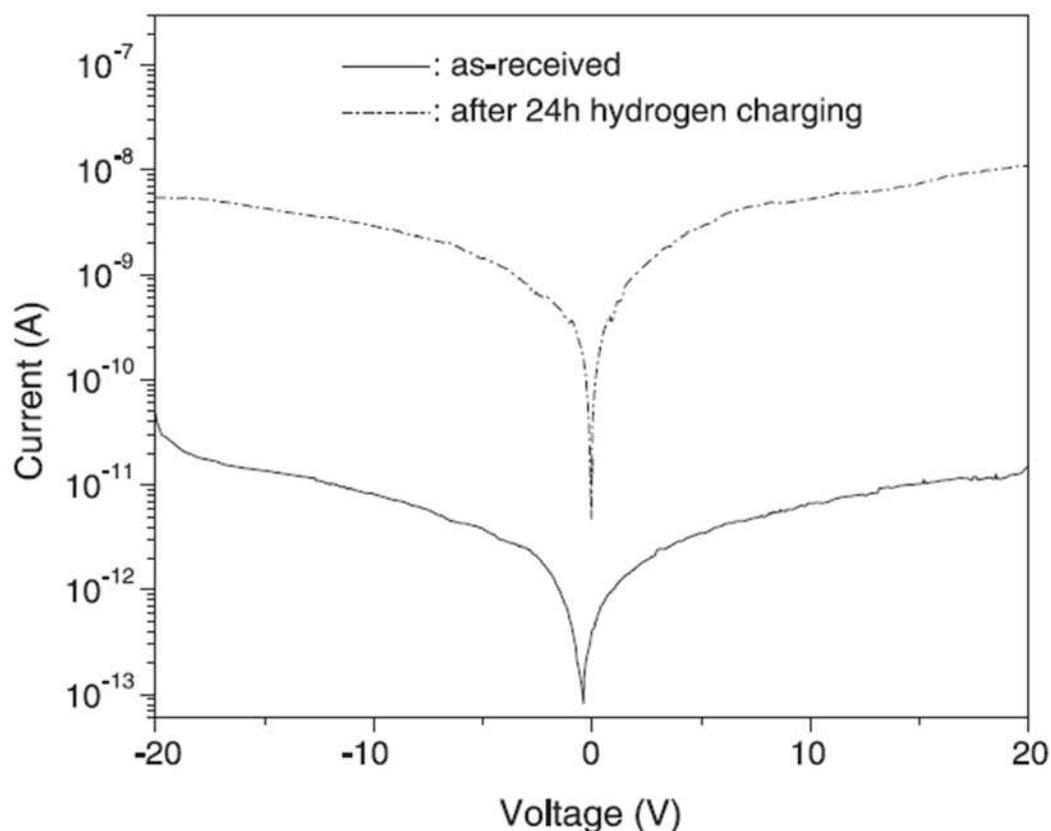
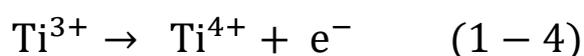
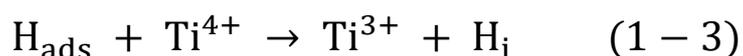
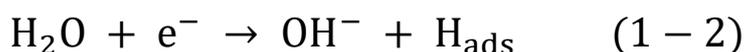


Fig. 1-10 TiO₂系セラミックコンデンサの I-V 特性における水の電気分解の影響²³。

Fig. 1-10 は IV 特性への水の電気分解の影響であるが、図に示すように、試料の漏れ電流が水素チャージにより増加したことから、下式のように、水が電気分解によって水素原子に還元され、水素原子と Ti が反応することで、漏れ電流が増加したと推定されている²³。

ただ、これらは、漏れ電流の増加という事実と、電圧を NaOH 水溶液中で印可し水素チャ

ージを行ったという状況証拠からの推定であると考え。また、漏れ電流増加メカニズムとして、下式のように推定されているが、式(1-3)において、左辺と右辺の電荷が一致していないことから、格子間水素 H_i は+電荷と考えられる。このことから、 H_i^+ は電界によってマイグレーションする可能性もあり、そのマイグレーションによる漏れ電流増加も考えられる。



このように、高温高湿負荷試験もしくはHASTにおけるMLCC漏れ電流の増加メカニズムに関し、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なのか、 TiO_2 系セラミックコンデンサの知見であるが、誘電体への水素イオン浸入によるものなのか、更には、浸入した水素イオンによるマイグレーションなのか等、未だ十分に理解されておらず、議論の余地がある。

この課題を解決するために、必要不可欠な分析技術を次節に述べる。

1-3 本研究で用いた分析技術（二重収束型二次イオン質量分析計 Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS）

水蒸気 H_2O 、クラック、本研究で用いるMLCCの内部電極材料であるNi、水蒸気を構成する水素Hを調査することで、課題を解決できると考える。その中でも H_2O およびHを検出できる分析技術は限られる。これら进行分析する方法として代表例ではあるが、各種分析方法をTable 1-3に示す。

Table 1-3 各種分析方法

分析方法	概要	空間分解能	検出限界	分析深さ
昇温脱離法 (Thermal Desorption Spectrometry: TDS)	高真空中で試料を加熱し、試料表面から脱離する化学種やガスを四重極質量分析計で分析する。	—（試料表面からの脱離する化学種を測定するため）	ppb ~ ppm	—（試料表面からの脱離する化学種を測定するため）
フーリエ変換赤外	赤外光を試料に入射し、試	数 μm	%	数 μm

線分光法 (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy: FT-IR)	料からの透過光や反射光より得られるスペクトルから試料の官能基情報 (C-H, C=O, 芳香環など) を得て, 化合物の定性や定量を行う.			
飛行時間型二次イオン質量分析計 (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry: TOF-SIMS)	超高真空中で, パルス状の一次イオンビームを試料表面に照射し, 試料から発生する二次イオンが検出器までに到達する時間を測定することで, 最表面の情報を非破壊に近い状態で分析する.	数 μm	ppm	数 nm
二重収束型二次イオン質量分析計 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)	超高真空中で, セシウムや酸素などの一次イオンを試料表面に照射し, 試料から発生する二次イオンを電場と磁場を組み合わせ, 同位体を含めて質量分離することで, 分析する.	数 μm (Nano-SIMS の場合, 数十 nm)	ppb ~ ppm	数 μm (Nano-SIMS の場合, 数十 nm)

高温・高湿・電界における MLCC 漏れ電流増加メカニズムを考えるためには, MLCC に浸入した水蒸気の痕跡や, 誘電体中の水素を分析する必要がある. MLCC の誘電体厚みは数 μm と非常に薄く, また漏れ電流が誘電体への水素浸入によって増加する場合, 誘電体中の水素濃度は, ppm オーダーといった微量である可能性がある. また, 分析中に試料をスパッタリングさせ, ある程度の深さまで分析する可能性もあると考える.

これらの場面で有用な分析技術は, Table 1-3 に示すように他と比較して, 空間分解能が高く, 検出限界が低く, 分析深さが深く, 同位体の分析が可能である, 二重収束型セクター磁場二次イオン質量分析計 (Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS) が唯一の方法といえる.

ただ, SIMS 分析技術においても, 水蒸気および水素は大気中に存在するため, 水素分析は非常に難しい. 水素分析の難しさは先行研究に述べられているが²⁴, 残留した水素が試料表面に吸着しており, また一次イオンに混入している微量の水素もあり, これが水素のバックグラウンドになる²⁴. 先行研究では, この問題を解決するために, 次のように様々なことが実施されている²⁴.

- ・ 試料表面への水素吸着を小さくするために、100 nA の高強度の一次イオンを用いる。
- ・ 液体窒素によるコールドトラップを使用し、チャンバーを μPa 以下の超高真空中に保つ。
- ・ 運動エネルギーが小さい二次イオンをカットし、表面に吸着した水素を検出しない。
- ・ チャンバー内への水蒸気浸入を極力避けるために、サンプル交換室内にて約 2 時間ターボ分子ポンプで予備排気した後、更に試料をチャンバー内に約 2 時間超高真空排気し、測定を開始する。

本研究では、水素のバックグラウンドの問題を解決するために、簡易的であるが、自然界の水素中に約 1/10000 しか存在しない水素同位体である重水素（重水）をトレーサーとして用い、SIMS 分析技術を活用することで、水素の可視化が可能になると考えた。

次に簡単ではあるが、本分析技術の原理を述べる。SIMS は、細く絞った一次イオンビームを固体試料表面に照射し、固体表面をスパッタリングされることで、試料から放出される中性粒子、正イオン、負イオン、電子のうち、正イオン、または負イオンである二次イオンを質量分析する方法である。Fig. 1-11 に AMETEK, Inc - CAMECA IMS-6F のイオン光学系を示す。

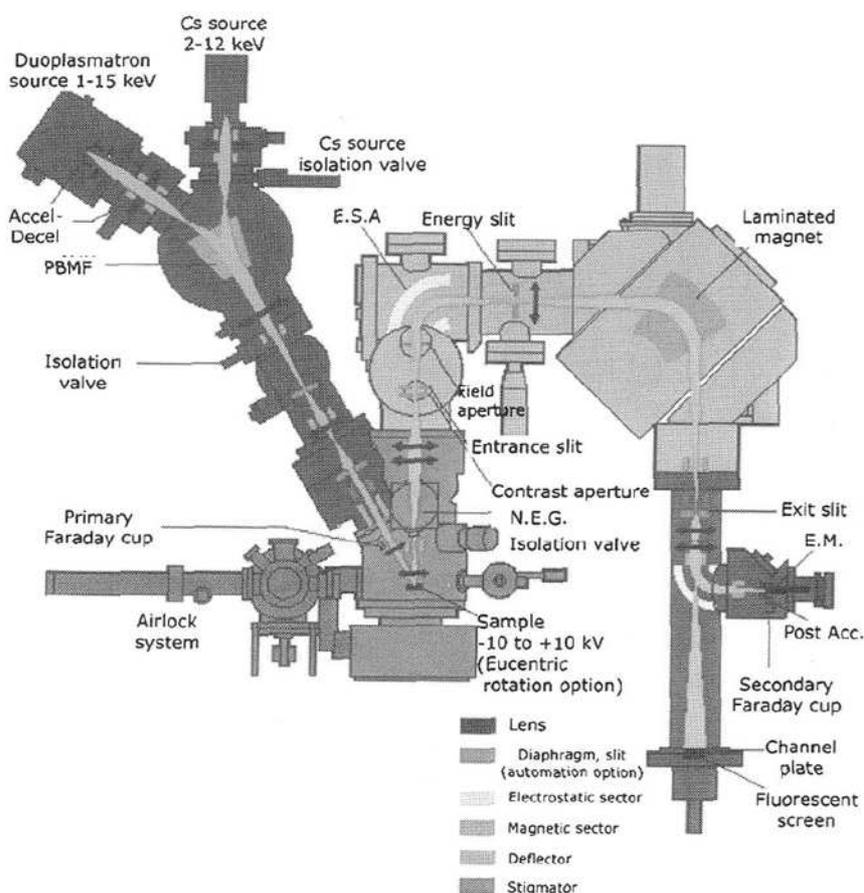


Fig. 1-11 SIMS のイオン光学系²⁵。

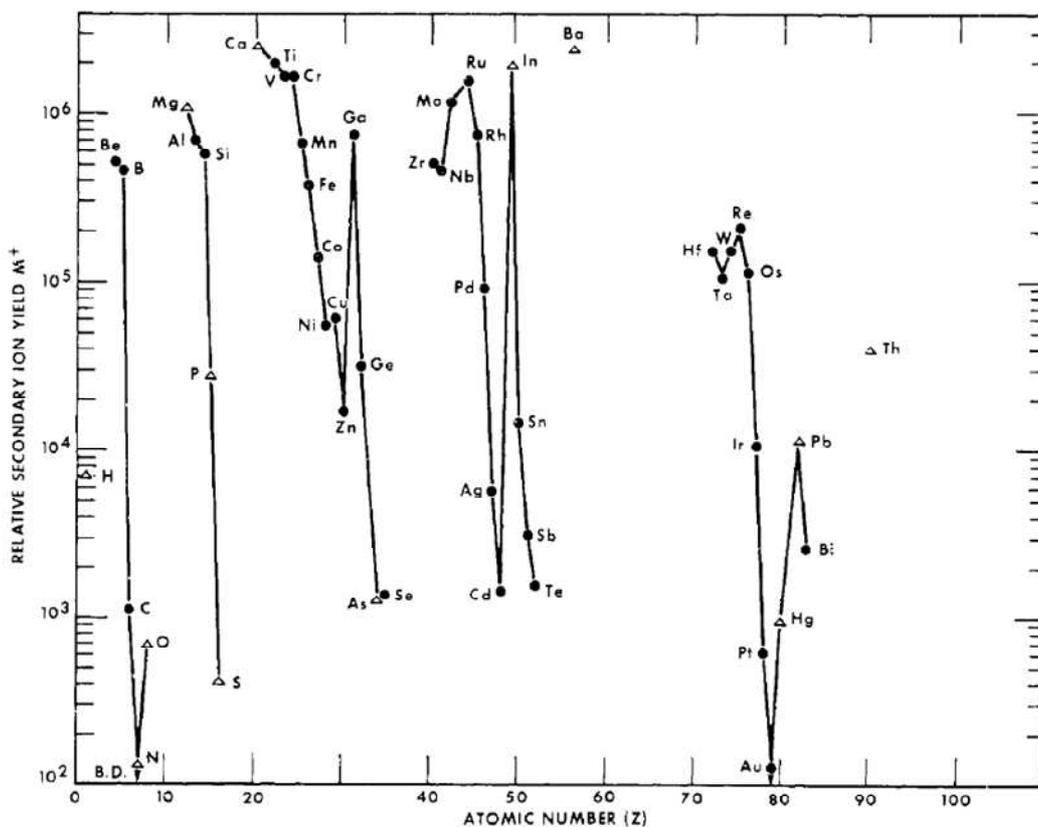
一次イオンとしては、セシウムイオン源、酸素イオン源があり、着目元素を効果的に二次イオンに変化させ、検出するために、これらを使い分ける²⁵。二次イオンの生成機構は、まだ十分に解明されていないが、Fig. 1-12に示すように、元素による二次イオンの発生しやすさの違いがあり²⁶、次のように考えられている。

イオン化エネルギーが小さい元素 M、つまり正のイオンになりやすい元素 M を分析する場合、正の二次イオンになりやすいため、一次イオンとして酸素イオン源を用いることで、表面をスパッタリング、不安定な分子 MO を生じさせ、MO の一部が乖離することで、正の二次イオン M⁺ を発生しやすくさせる。

また、電子親和力が大きい元素 M を分析する場合、負の二次イオンになりやすいため、仕事関数の小さいセシウムイオン源を用いることで、これらの元素 M に電子を与えやすくなり、負の二次イオン M⁻ の発生をしやすくすることができる。

なお、分析時に電子銃を用いることで、チャージアップを防ぎ、絶縁体でも測定可能である。

(a)



(b)

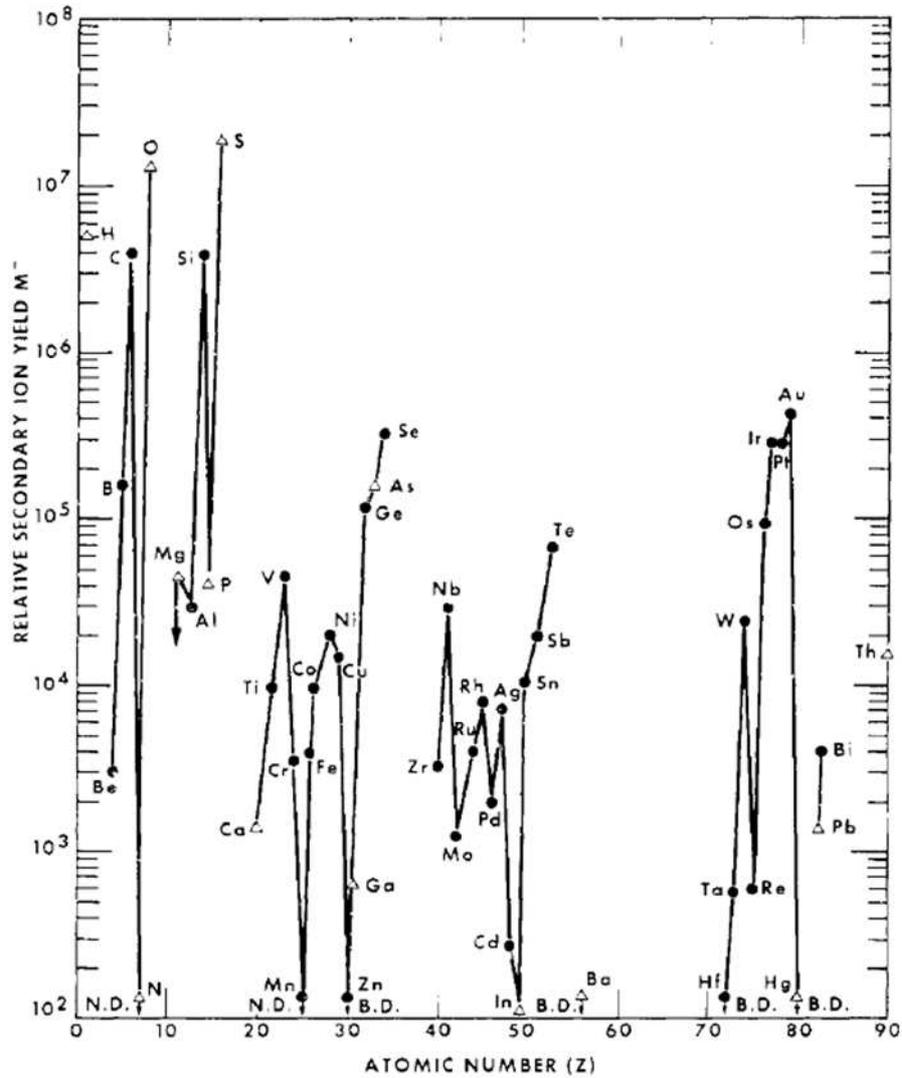


Fig. 1-12 元素による二次イオンの発生しやすさの違い²⁶. (a) 正の二次イオン (一次イオン O), (b) 負の二次イオン (一次イオン Cs⁺).

次に、質量分離について述べる²⁷⁻²⁸. このように、一次イオンが固体試料表面に照射されることで、表面から発生する二次イオンは、二次イオン引き出し電極の電場勾配により加速され、エネルギーをもち、二次イオン光学系に引き込まれ、質量分析計の Entrance スリット、セクター電場とセクター磁場を組み合わせた二重収束型質量分析計に運ばれ、質量分離がされる。

二次イオンは一定の電圧で加速され、このイオンの運動エネルギーは、次のように表される。

$$qV = \frac{mv^2}{2} \quad (1-5)$$

ここで、 q は電荷 [C]、 V は二次イオン加速電圧 [V]、 m は原子質量 [g]、 v は速度 [m/s] である。

この加速されたイオンが、セクター磁場をもつ質量分析計における一様な磁場を通過すると、ローレンツ力が加わり、遠心力と釣り合うように、円軌道を描くように運動する。この時、下式が成り立つ。

$$qvB = \frac{mv^2}{r} \quad (1-6)$$

ここで、 B は磁束密度 [T]、 r はイオンの円運動の半径 [m] である。

これらの式から、下式が得られる。

$$\frac{m}{q} = \frac{B^2 r^2}{2V} \quad (1-7)$$

これは、二次イオン加速電圧が一定の時、磁束密度を変化させることで、質量/電荷の比が異なるイオンを分離できることを意味する。これを方向収束と呼ばれる。SIMS は、この効果を用いて、質量分解を行う。

しかし、セクター磁場の単収束のみでは、一定の電圧で加速される二次イオンの運動エネルギーはバラツキ（分散）を有しており、それぞれの速度毎に収束させるためには、磁束密度を変化させる必要がある。この場合、質量分解能が低下するという問題が生じる。

そこで、このエネルギー分散を抑制するために、セクター磁場の前にセクター電場を設置することで、エネルギー収束を行う。このセクター電場において、二次イオンは、静電場によって円軌道を描き、その遠心力は電場による力と等しくなる。

$$\frac{mv^2}{R} = -qE \quad (1-8)$$

ここで、 R は二次イオンの円軌道の曲率半径 [m]、 E は静電場の電界強度 [V/m] である。そして、式(1-5)と式(1-8)から、下式が成り立つ。これは、静電場の電界強度が、一定のイオンのみを通過させることを意味する。

$$\frac{2V}{R} = -E \quad (1-9)$$

二重収束型質量分析計は、これらのエネルギー収束と方向収束を一度に行うことができるため、高感度分析が可能となる。

最後に、検出について述べる²⁷。このようにセクター電場、セクター磁場を通過し、質量分離された二次イオンは検出器に到達し、二次イオン強度の測定、または二次イオン像の取得ができる。二次イオン強度は、二次イオンが二次電子増倍管 (Electron multiplier: EM) に導入され、それに応じて二次電子が放出することで、測定される。また、二次イオン像はマ

マイクロチャンネルプレート (Microchannel plate: MCP), 蛍光スクリーン, CCD カメラを組み合わせて, 取得できる。

この二次イオン像の取得に関し, 二つの方法があり, 一つは二次イオン光学系をイオン顕微鏡として使用する方法, もう一つは一次イオンビームを絞って面内を走査する方法がある。これまでに述べた SIMS 分析技術の空間分解能としては, 前者は二次イオン光学系に依存し数 μm であるのに対し, 後者は一次イオンのビーム径に依存する。

本研究では, 水素の分布をより詳細に観察するために, セシウムイオン源を用いて数十 nm オーダーの一次ビーム径を作ることができる, 空間分解能が非常に高い AMETEK, Inc - CAMECA Nano-SIMS 50 を用いた。Fig.1-13 に Nano-SIMS 50 のイオン光学系を示す。

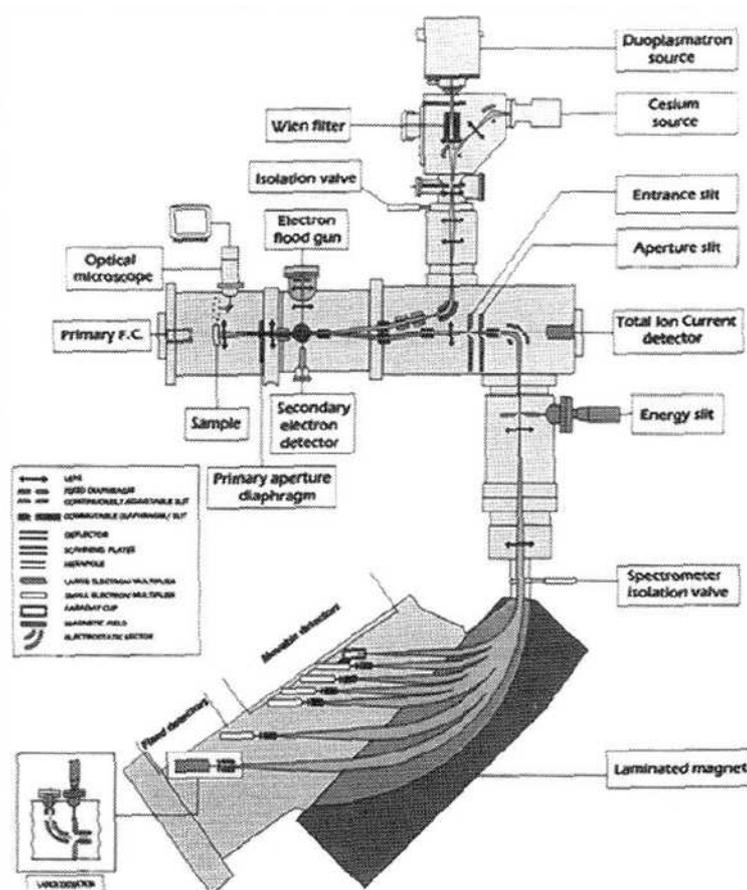


Fig.1-13 Nano-SIMS 50 のイオン光学系²⁵。

Nano-SIMS 50 に関し, Fig.1-11 に示した通常の SIMS のイオン光学系と大きく異なる点は一次イオンビーム系である。通常の一次イオンは, 試料表面に対し斜めに照射されるため, 照射領域の広がりがある。一方, Nano-SIMS 50 の一次イオンは, 垂直に照射するため, 優れた空間分解能を実現でき, 50nm 以下の分解能を達成している²⁹⁻³¹。

1-4 本研究の目的と各章の構成

本研究では、HASTにおけるMLCC漏れ電流の増加メカニズムを推定するために、MLCC内部への水蒸気の浸入を明らかにすることを一つ目の目的とし、次に、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（以下、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二つ目の目的とする。また、二つ目の目的にて、その可能性が示された場合、三つ目の目的として、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BaTiO₃系誘電体材料中の水素イオンの電荷（²H⁺、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。

これまで、上記まで踏み込んだ研究事例は見られず、目的を達成できれば、世界初の発見・知見となる。本研究は、過去に報告されていないレベルまで深堀し、結論付ける取組みである。

次に、本論文の構成を示す。第2章では、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調査し、HASTにおけるMLCCの漏れ電流増加原因を推定する。第3章では、重水²H₂OトレーサーとしたHASTを行い、漏れ電流が増加した箇所を特定し、その付近をSIMS分析（AMETEK, Inc - CAMECA IMS-4F）することで、MLCC内部への水蒸気の浸入（水蒸気の痕跡²H）を明らかにする。第4章では、MLCCの漏れ電流が増加した箇所を最表面に露出させ、SIMS分析（AMETEK, Inc - CAMECA Nano-SIMS 50）にて詳細観察することで、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。第5章では、BaTiO₃系誘電体プレートを重水飽和蒸気中で電圧を印可した後、誘電体中の²H分布をSIMSによるDepth分析によって調査することで、誘電体中の²Hイオンの電荷、拡散、マイグレーションを明らかにする。最後に、第6章では、第2章から第5章までの研究を総括し、本論文を締めくくる。

なお、本研究で得られた成果は、下記の論文で発表している。

- 1) Saito, Y., Oguni, T., Uchida, K., Ikeda, J., Kawasaki, K., Nakamura, T. and Sano, H. Mechanisms of MLCCs Insulation Resistance Degradation Under Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress in CARTS international 2014: the 34th symposium for passive electronic components: proceedings. Alpharetta: Electronic Components Industry Association, pp.313-323 (2014).
- 2) Saito, Y., Nakamura, T., Nada, K. and Sano, H. Insulation resistance degradation mechanisms of multilayer ceramic capacitors during highly accelerated temperature and humidity stress tests. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 11UC04 (2018).
- 3) Saito, Y., Oguni, T., Nakamura, T., Nada, K., Sano, H., Hashiguchi, M. and Sakaguchi, I.

- Infiltration of water vapor into multi-layer ceramic capacitors under highly accelerated temperature and humidity stress tests. *Appl. Phys. Express* **14**, 051005 (2021).
- 4) Saito, Y., Oguni, T., Nakamura, T., Nada, K., Sano, H., Hashiguchi, M. and Sakaguchi, I. Hydrogen infiltration into BaTiO₃-based dielectrics for multi-layer ceramic capacitors under highly accelerated temperature and humidity stress test. *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, SFFC02 (2021).
 - 5) Saito, Y., Nakamura, T., Nada, K., Sano, H. and Sakaguchi, I. Hydrogen migration in BaTiO₃-based dielectrics under high humidity and electric field bias. *Appl. Phys. Express* **15**, 021002 (2022).

1-5 第1章の参考文献

1. United Nations. Resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015 70/1. "Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development".
2. 外務省. “我々の世界を変革する：持続可能な開発のための2030アジェンダ（2015年9月25日第70回国連総会で採択）”, <https://www.mofa.go.jp/mofaj/files/000101402.pdf>, (2022-2-17 アクセス).
3. 国際連合広報センター. “SDGs のポスター・ロゴ・アイコンおよびガイドライン”. https://www.unic.or.jp/activities/economic_social_development/sustainable_development/2030_agenda/sdgs_logo/ (2022-2-17).
4. World Meteorological Organization. “Observations - Data - Modelling”. <https://public.wmo.int/en/our-mandate/what-we-do> (2022-2-17).
5. World Meteorological Organization. “Observations - Data - Modelling”. <https://public.wmo.int/en/our-mandate/what-we-do/observations> (2022-2-17).
6. 村田製作所編. セラミックコンデンサの基礎と応用 -エレクトロニクス産業を支える. (オーム社, 2003)
7. 村田製作所 HP. “コンデンサの基礎 【第5回】 セラミックコンデンサってどんな用途で使われるの?”. コンデンサの基礎 【第5回】 セラミックコンデンサってどんな用途で使われるの? | 村田製作所 技術記事 (murata.com) (2022-4-15).
8. Sakabe, Y., Hamaji, Y., Sano, H. and Wada, N. Effects of Rare-Earth Oxides on the Reliability of X7R Dielectrics. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5668-5673 (2002).
9. Waser, R., Baiatu, T. and Härdtl, K.-H. dc Electrical Degradation of Perovskite-Type Titanates: I, Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1645-1653 (1990).
10. Waser, R., Baiatu, T. and Härdtl, K.-H. Degradation of dielectric ceramics. *Mater. Sci. Eng. A.* **109**, 171-182 (1989).
11. Sato, S., Nakano, Y., Sato, A. and Nomura, T. Mechanism of improvement of resistance

- degradation in Y-doped BaTiO₃ based MLCCs with Ni electrodes under highly accelerated life testing. *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 1061-1065 (1999).
12. Saito, H., Chazono, H., Kishi, H. and Yamaoka, N. X7R Multilayer Ceramic Capacitors with Nickel Electrodes. *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 2307-2310 (1991).
 13. Yang, G. Y., Dickey, E. C. and Randall, C. A. Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part I—improvement of insulation resistance with reoxidation. *J. Appl. Phys.* **96**, 7492 (2004).
 14. Yang, G. Y., Lian, G. D., Dickey, E. C. and Randall, C. A. Oxygen nonstoichiometry and dielectric evolution of BaTiO₃. Part II—insulation resistance degradation under applied dc bias. *J. Appl. Phys.* **96**, 7500 (2004).
 15. Okamoto, T., Kitagawa, S., Inoue, N. and Ando, A. Electric field concentration in the vicinity of the interface between anode and degraded BaTiO₃-based ceramics in multilayer ceramic capacitor. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 072905 (2011).
 16. Tateishi, T., Suzuki, S., Banno, K. and Ando, A. Effect of La doping on the suppression of insulation resistance degradation in multi-layer ceramic capacitors. *Jpn. J. Appl. Phys.* **58**, SLLC02 (2019).
 17. Sakabe, Y. Multilayer ceramic capacitors. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2(5)**, 584-587 (1997).
 18. Sakabe, Y., Hamaji, Y. and Nishiyama, T. New barium titanate based material for MLCs with Ni electrode. *Ferroelectrics* **133**, 133-138 (1992).
 19. Sakabe, Y., Wada, N., Hiramatsu, T. and Tonogaki, T. Dielectric Properties of Fine-Grained BaTiO₃ Ceramics Doped with CaO. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 6922-6925 (2002).
 20. Okamatsu, T., Nishimura, H., Inoue, N., Sano, H. and Takagi, H. The Effect of Rare Earth (Ln = Gd, Dy, Y and Yb) Doping on the Microstructure and Reliability in BaTiO₃-Based Monolithic Ceramic Capacitors (MLCs). *Key Eng. Mater.* **421–422**, 301-304 (2009).
 21. Shibano, T. Actual Performance Evaluation of the Humidity Resistance of Chip Type Ceramic Capacitors. *44th Reliability and Maintainability Symp. (in Japanese)* **1-2**, 103-108 (2014).
 22. Teverovsky, A. and Herzberger, J. Humidity Testing of PME and BME Ceramic Capacitors with Cracks. *CARTS Int. Proc.* (2014).
 23. Wang, X. X., Chen, W. P., Chan, H.L.W. and Choy, C.L. H₂O-induced degradation in TiO₂-based ceramic capacitors. *Mater. Lett.* **57**, 4351-4355 (2003).
 24. Kurosawa, M., Yurimoto, H. and Matsumoto, K. Hydrogen Analysis in Micro-area of Minerals using Secondary Ion Mass Spectrometry. *J. Mine. Soc. Jpn. (in Japanese)* **22(2)**, 63-68 (1993).
 25. Sakaguchi, I. An interface analysis by imaging SIMS. *Mater. Jpn. (in Japanese)* **43(2)**, 97-102 (2004).
 26. Storms, H. A., Brown, K. F. and Stein, J. D. Evaluation of a Cesium Positive Ion Source for Secondary Ion Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **49(13)**, 2023-2030 (1977).

27. Yurimoto, H. Isotope Microscope: Imaging SIMS with high sensitive 2D-ion-detection. *KENBIKYO (in Japanese)* **41(2)**, 134-137 (2006).
28. Sakamoto, N. Extreme ¹⁷O,¹⁸O-rich materials from the Acfer 094 carbonaceous chondrite. theses (doctoral), (2007)
29. Haneda, H., Sakaguchi, I., Saito, N., Ohashi, N. and Hishita, S. Characterization of Zinc Oxide Thin Films with Secondary Ion Mass-spectrometry. *SHINKU (in Japanese)* **50(2)** 123-127 (2007).
30. Audinot, J.-N., Schneider, S., Yegles, M., Hallegot, P., Wennig, R. and Migeon, H.-N. Imaging of arsenic traces in human hair by nano-SIMS 50. *Applied Surface Science* **231-232**, 490-496 (2004).
31. Bjorn, D. S., Riet, D. R., Michiel, D. B., Michiel, K., Linda, S., Sylvain, B., Peter C., Constantin, U., Lubos, P. and Laszlo, V. Effect of sample preparation techniques upon single cell chemical imaging: A practical comparison between synchrotron radiation based X-ray fluorescence (SR-XRF) and Nanoscopic Secondary Ion Mass Spectrometry (nano-SIMS). *Analytica Chimica Acta* **1106**, 22-32 (2020).

第2章 高加速温湿度ストレス試験における積層セラミックコンデンサの漏れ電流増加原因の推定 —水素イオン—

第2章 高加速温湿度ストレス試験における

積層セラミックコンデンサの漏れ電流増加原因の推定 —水素イオン—

2-1 本章の背景および目的

前章で述べたとおり，高温高湿負荷試験もしくは HAST において，MLCC 漏れ電流の増加メカニズムが明らかになっていない．この理由として，試験中における漏れ電流毎の評価，クラックの有無の関わりが調査されていないためと考える．

HAST における MLCC クラックは，前章で述べたように誘電体層と内部電極の界面で発生することがわかっているが¹⁾，他の先行研究では，より詳細に調査されており，Fig. 2-1 に示すように，クラックがカソード側の内部電極と誘電体層の界面で生じていることがわかっている²⁾．

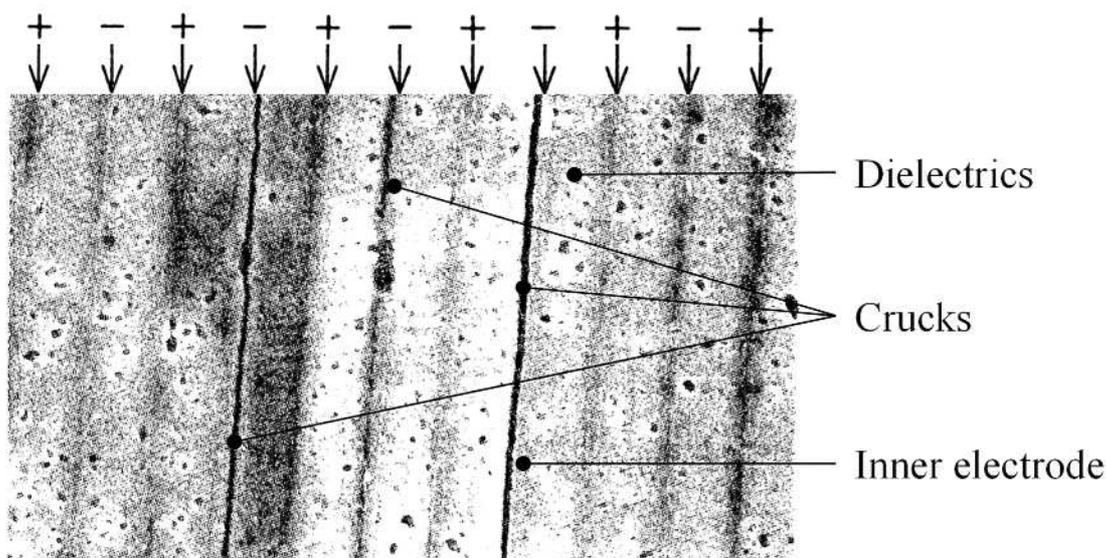


Fig. 2-1 HAST 後 MLCC クラックの SEM 観察像 (+/- と記載されている箇所が内部電極であり，内部電極間に挟まれたものが誘電体である)²⁾

MLCC クラックメカニズムとして，下記 1)~5) が推定されている²⁾．

- 1) 試料内部への水蒸気の浸入
- 2) カソード側の内部電極表面の Ni 酸化物の還元反応
- 3) カソード側の内部電極とセラミックスの界面での密着力低下
- 4) 試料に潜在する内部応力により，カソード側の内部電極とセラミックス界面でのハガレ発生
- 5) ハガレの延長上でのクラック発生

このように、クラックのきっかけが MLCC 内部への水蒸気浸入であるため、漏れ電流増加の起点も水蒸気浸入であると考えられる。

そこで、本章では、より短時間で調査できる HAST³⁻⁶ 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調査し、HAST における MLCC の漏れ電流増加原因を推定することを目的とした。

なお、本章で得られた成果は、下記の論文で発表されており、本章の参考文献 7,8 に該当する。本章は参考文献 7,8 をもとに構成されている。

- ・ Saito, Y., Oguni, T., Uchida, K., Ikeda, J., Kawasaki, K., Nakamura, T. and Sano, H. Mechanisms of MLCCs Insulation Resistance Degradation Under Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress in CARTS international 2014: the 34th symposium for passive electronic components: proceedings. Alpharetta: Electronic Components Industry Association, pp.313-323 (2014).
- ・ Saito, Y., Nakamura, T., Nada, K. and Sano, H. Insulation resistance degradation mechanisms of multilayer ceramic capacitors during highly accelerated temperature and humidity stress tests. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 11UC04 (2018).

2-2 実験方法

本節で用いた試料 MLCC A と B の模式図を Fig. 2-2 に示す。試料サイズ L 寸 3.2 mm×W 寸 1.6 mm×T 寸 1.6 mm, 公称静電容量 10 μ F, 温度特性 X5R (温度範囲 -55~85 $^{\circ}$ C において容量変化率 \pm 15%), 定格電圧 16 V, 誘電体層の厚み 3 μ m, Ni 内部電極層の厚み 1 μ m, 誘電体層数 340, 端子電極が通常厚みの量産型 MLCC を用意し, MLCC A とした。

次に、端子電極の厚みに関し、先行研究と同様に², MLCC A 両端の端子電極の厚みを 1/4 にすることで、水蒸気が透過する可能性のある MLCC を用意し、これを MLCC B とした。

そして、HAST (120 $^{\circ}$ C, 85% RH, 0.17 MPa) を用いて、MLCC A と B それぞれに 16 V の電圧を印加し、漏れ電流を調査した。各 MLCC の漏れ電流が 16 μ A または 1600 μ A に達したら電圧印加を中止した。なお、MLCC は測定システムを保護するための抵抗 (保護抵抗) と直列に接続されており、この 1600 μ A の状態は、保護抵抗にのみ電圧がかかり、MLCC がショートに至った時の漏れ電流である。

HAST 後の MLCC において、室温 (23 $^{\circ}$ C, 40% RH) での電気特性と構造欠陥の有無を調査することで、電気特性と構造欠陥の関係を把握した。

次に、HAST 中の MLCC において、アノード側またはカソード側からの水蒸気の浸入が、漏れ電流の増加にどのように影響するかを調査した。モデル試料の模式図を Fig. 2-3 に示す。

まず、誘電体層を 100 まで減らした試料を用意し、一方の面に端子電極の通常厚みを形成した後、他方の面に通常の 1/4 に相当する厚さの電極を形成し、端子電極の厚みが左右で異

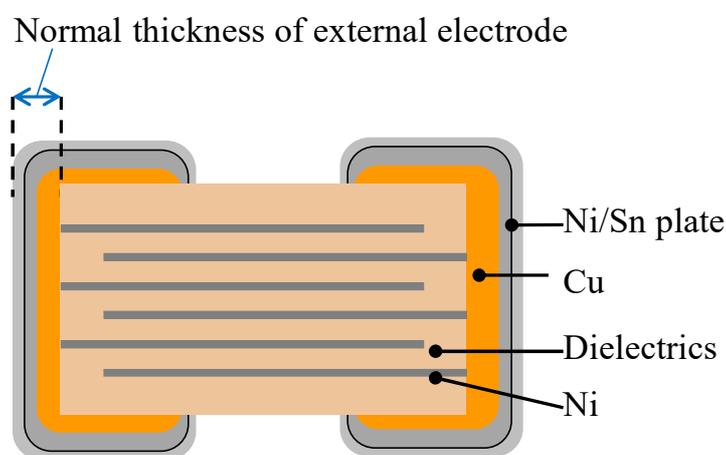
なるモデル試料を作製した。

このモデル試料を用いて、条件 1 では端子電極が薄い側をアノード側とし、条件 2 では端子電極の厚みが通常である側をアノード側とした。各条件で HAST (120 °C, 85% RH, 0.17 MPa) を行い、各試料に 16 V の電圧を印可し、それぞれの漏れ電流を調査した。

HAST 終了後、漏れ電流が増加したモデル試料を実験装置内から回収し、漏れ電流が増加した箇所（故障箇所）を特定し、その箇所を走査型透過電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析 (STEM-EDX, JEM-2200FS) を行った。

これらの結果をもとに、HAST における MLCC の漏れ電流増加原因を推定した。

(a)



(b)

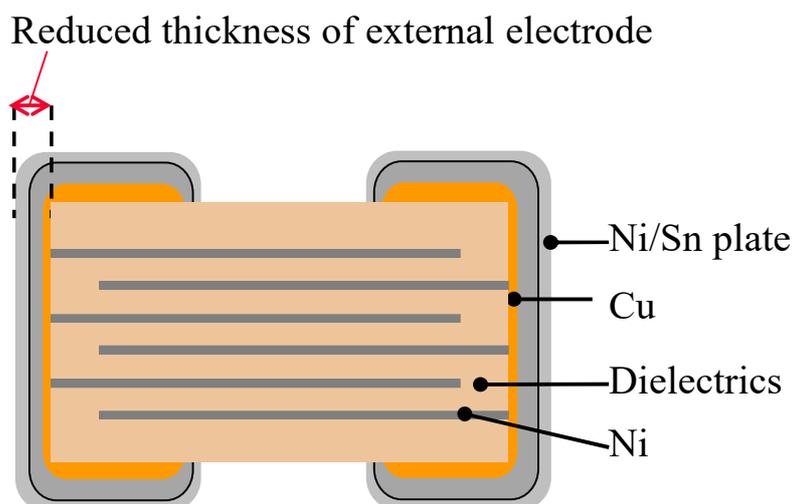


Fig. 2-2 MLCC の模式図.

(a) MLCC A : 量産型 MLCC, (b) MLCC B : モデル試料.

Copyright ([2018 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

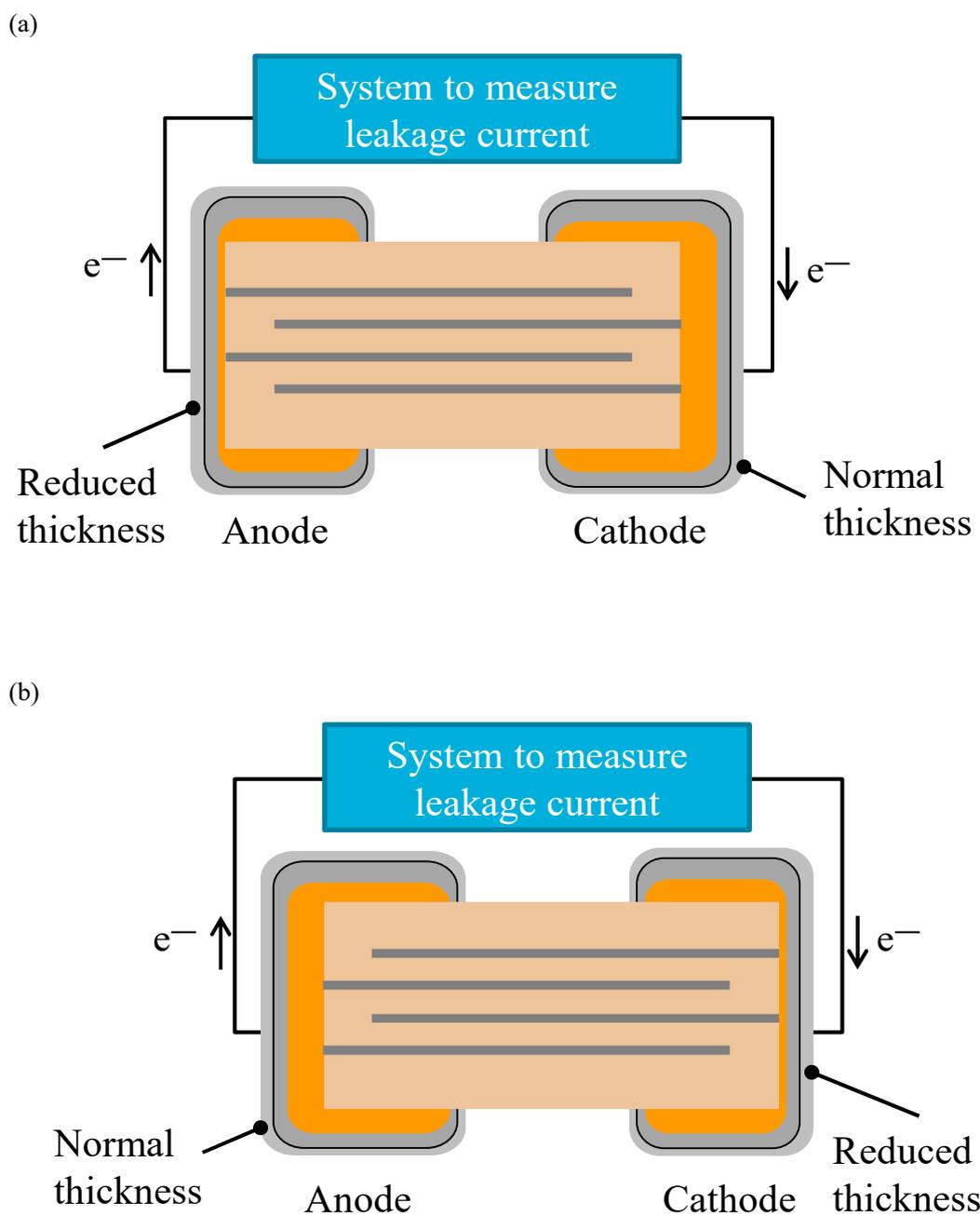


Fig. 2-3 漏れ電流と水蒸気浸入の関係を明らかにするための実験内容.

(a) 条件 1, (b) 条件 2.

Copyright ([2018 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

2-3 結果および考察

2-3-1 高加速温湿度ストレス試験における

積層セラミックコンデンサの漏れ電流への端子電極厚みの影響

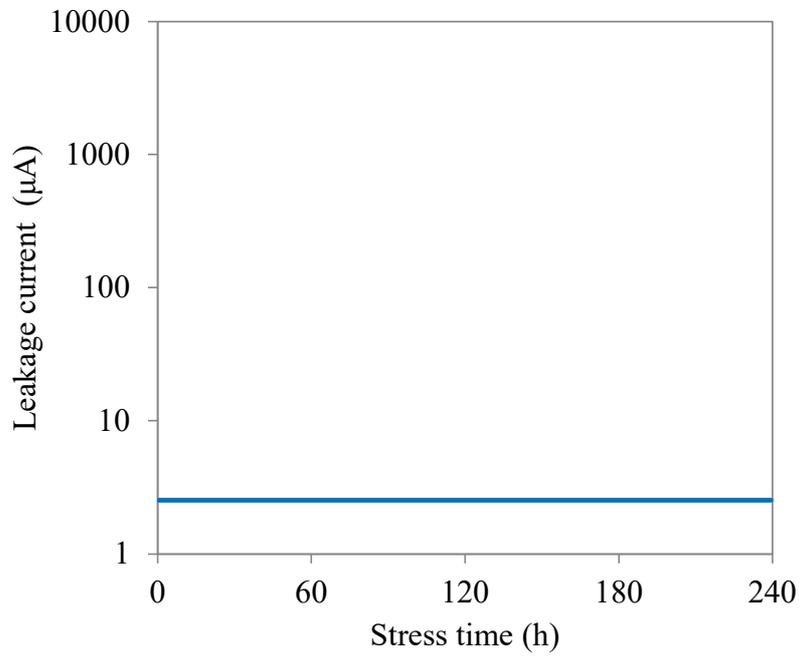
実験内容の Fig. 2-2 で述べた MLCCA と B における HAST での漏れ電流の測定結果を Fig. 2-4 に示す。漏れ電流に関し、MLCCA は増加していないが、MLCC B では増加することがわかった。

MLCC B において、漏れ電流が増加した原因は、端子電極の厚みが薄く、水蒸気が MLCC 内部に浸入した可能性があるためと考える。1600 μA に達した MLCC B はショートした試料であり、16 μA に達した試料はショートに至る途中段階のものである。

Fig. 2-4(b)に示したように、漏れ電流が異なる MLCC B があることから、三つのグループに分け、それぞれの電気特性や構造欠陥の特徴を調査した。まず、漏れ電流が増加しなかったものをグループ 1 に、リーク電流が 16 μA と 1600 μA の試料を、グループ 2 と 3 それぞれに分類した。各グループにおける室温 (23 $^{\circ}\text{C}$, 40% RH) での静電容量、誘電正接 $\tan \delta$ (AC 0.5 Vrms, 120 Hz)、漏れ電流と印可電圧の関係 (I-V 特性) を調査し、構造欠陥の有無を断面観察によって確認した。

室温での電気特性を Fig. 2-5 に示す。静電容量に関し、グループ 1 と 2 では差がないものの、グループ 3 では低下していた。HAST における漏れ電流の増加に伴い、誘電正接 $\tan \delta$ と漏れ電流は増加していることがわかった。

(a)



(b)

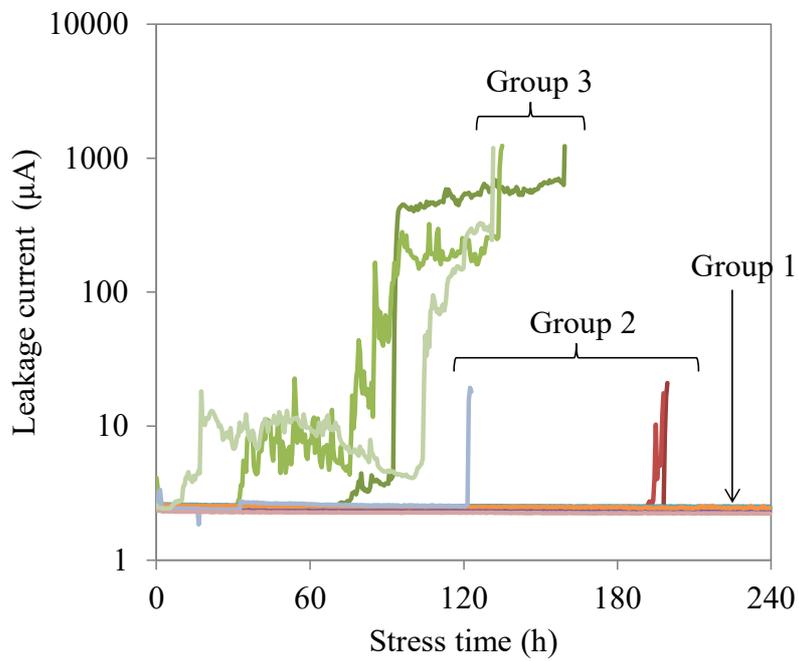
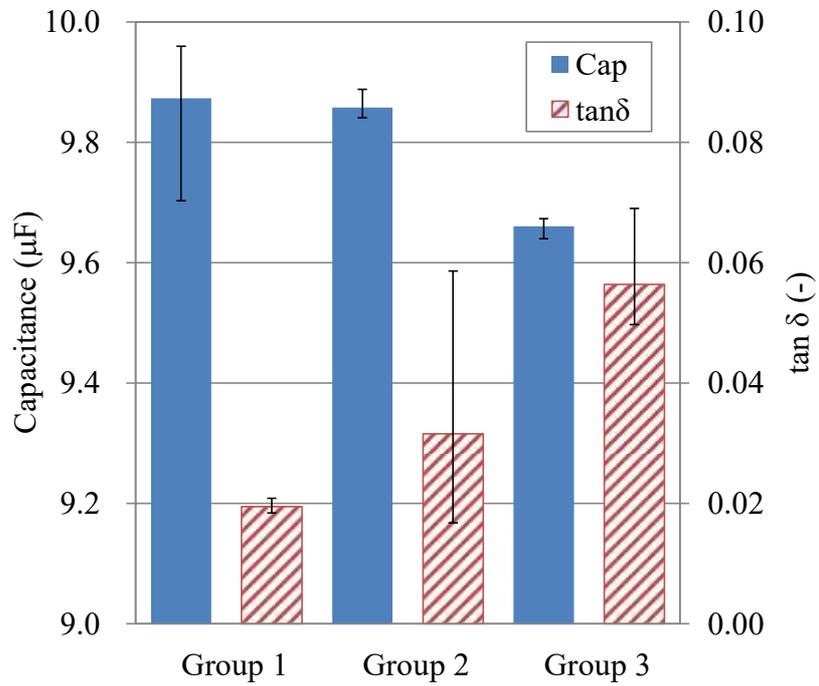


Fig. 2-4 HASTにおけるMLCCの漏れ電流の測定結果.

(a) MLCC A : 量産型 MLCC, (b) MLCC B : モデル試料.

Copyright ([2018 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

(a)



(b)

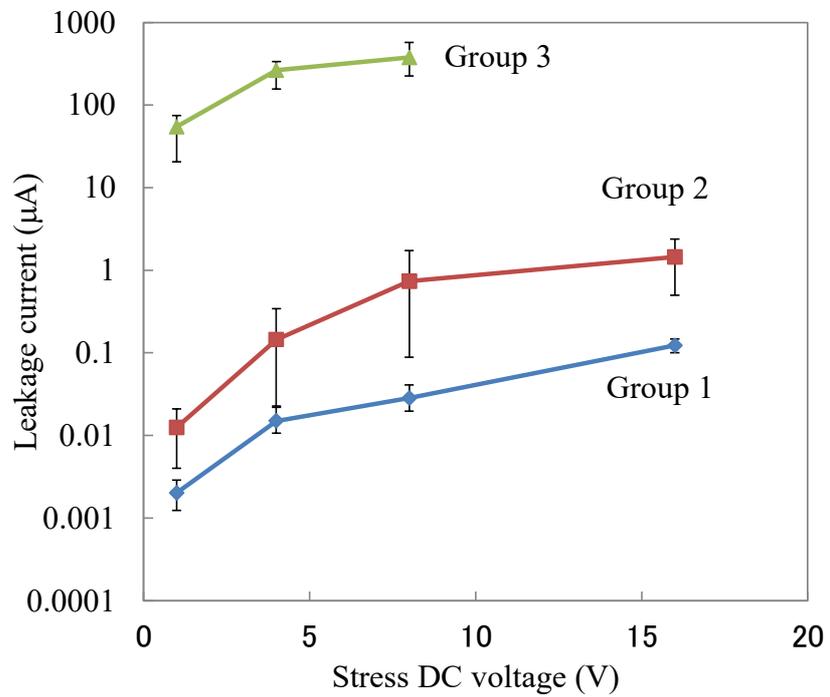


Fig. 2-5 HAST 後のモデル試料における電気特性.

(a) 静電容量と誘電正接 $\tan \delta$, (b) I-V 特性 (0.1~16 V, 1 min 充電後の漏れ電流).

Copyright ([2018 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

Fig. 2-6 は、HAST 後の MLCC B の断面観察の結果である。グループ 1 と 2 において、構造欠陥は観察されなかったが、グループ 3 は先行研究²で観察されたものと同様のクラックが見られた。

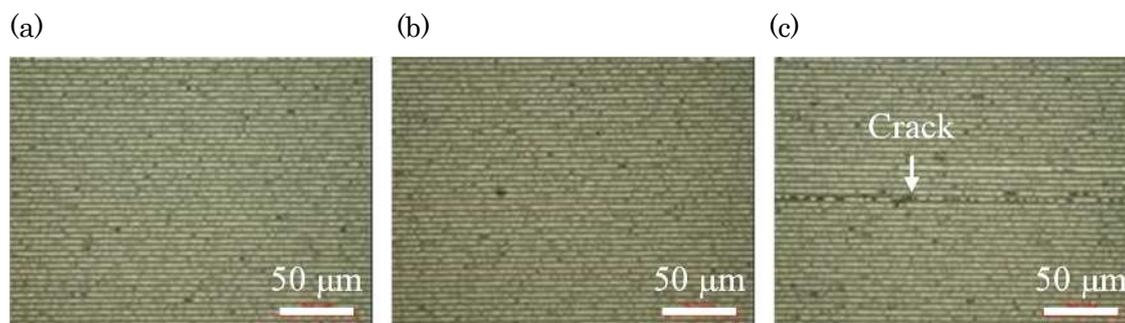


Fig. 2-6 HAST 後の MLCC B における断面観察の結果。

(a) グループ 1, (b) グループ 2, (c) グループ 3.

Copyright ([2018 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

このことから、グループ 3 における静電容量の低下、誘電正接の増加、漏れ電流の増加は構造欠陥が影響していると推定されるが、一方、グループ 2 では、構造欠陥がないにもかかわらず、漏れ電流が増加したことから、漏れ電流が増加する初期段階は、構造欠陥が原因である可能性は低いと考える。

次に、二つ目に推定する漏れ電流増加原因として、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ついて考察する。このエレクトロケミカルマイグレーションは、一般的に湿度と電界により、アノード側の導体から金属イオンが溶出、カソード側の導体にマイグレーションし、金属がカソード側の導体から析出する現象である⁹⁻¹³。クラックのような構造欠陥が誘電体層に存在する場合、つまりクラックがアノードとカソードの内部電極をつながるように存在する場合、内部電極がクラックに沿ってエレクトロケミカルマイグレーションする可能性が考えられる。しかし、グループ 2 では、構造欠陥がないにもかかわらず、漏れ電流は増加していたことから、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も漏れ電流増加原因の可能性は低いと考える。

つまり、グループ 2 における漏れ電流の増加、つまり漏れ電流が増加する初期段階は、MLCC 内部への水蒸気浸入による構造欠陥、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以外の原因で引き起こされたと考える。

2-3-2 高加速温湿度ストレス試験における 積層セラミックコンデンサの漏れ電流増加原因の推定

本節では、HAST 中の MLCC において、アノード側とカソード側のどちらの水蒸気が浸入することで、漏れ電流が増加するかを調べ、原因推定を試みた。実験方法は前節の Fig. 2-3 で述べたとおりである。

結果を Fig. 2-7 に示す。HAST における MLCC の漏れ電流の増加は、端子電極の厚みが薄いアノードである条件 1 のみで生じることが明らかとなった。このことから、アノード側からの水蒸気を浸入しやすくすると、漏れ電流の増加を引き起こすと判断できる。

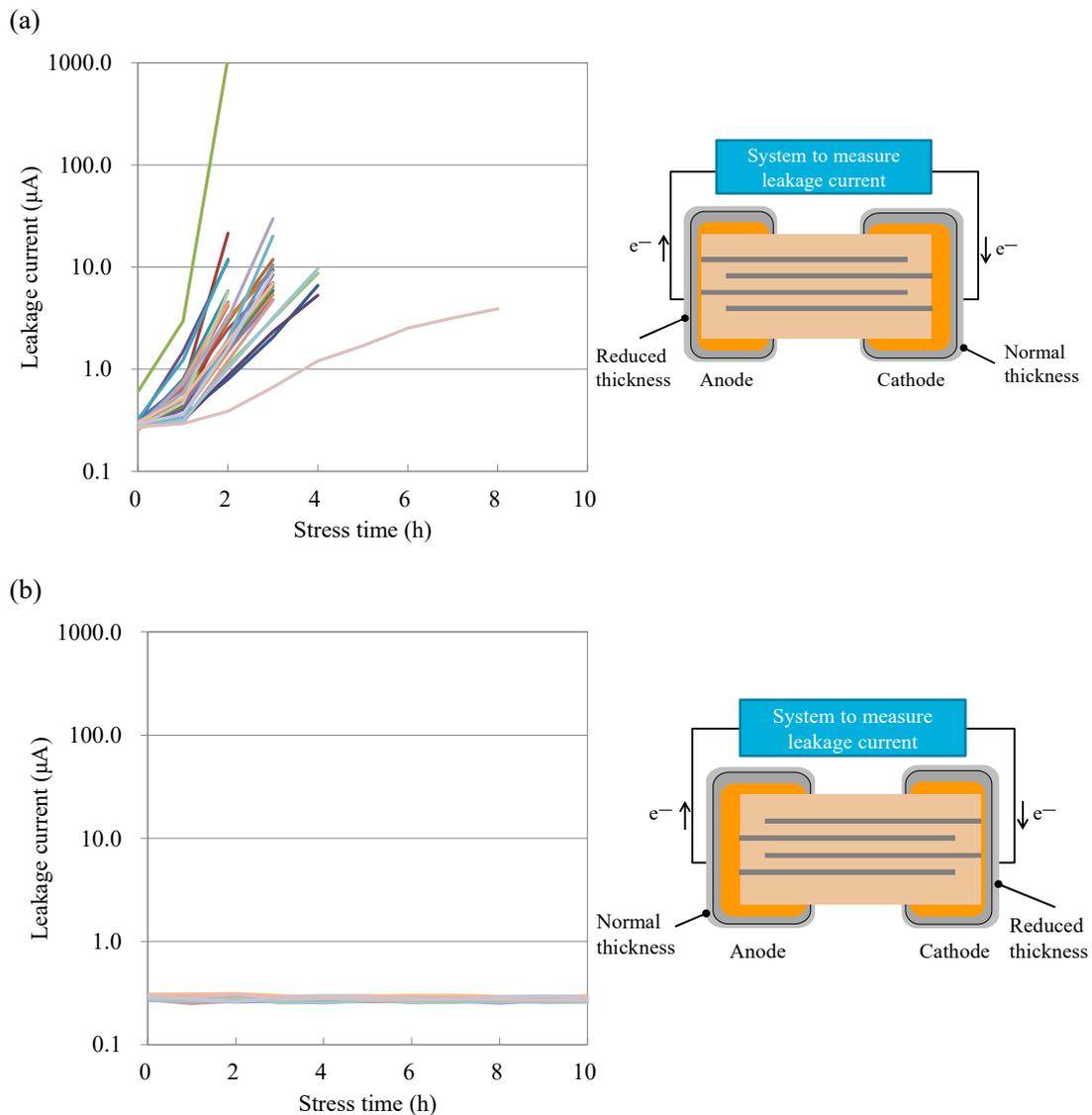


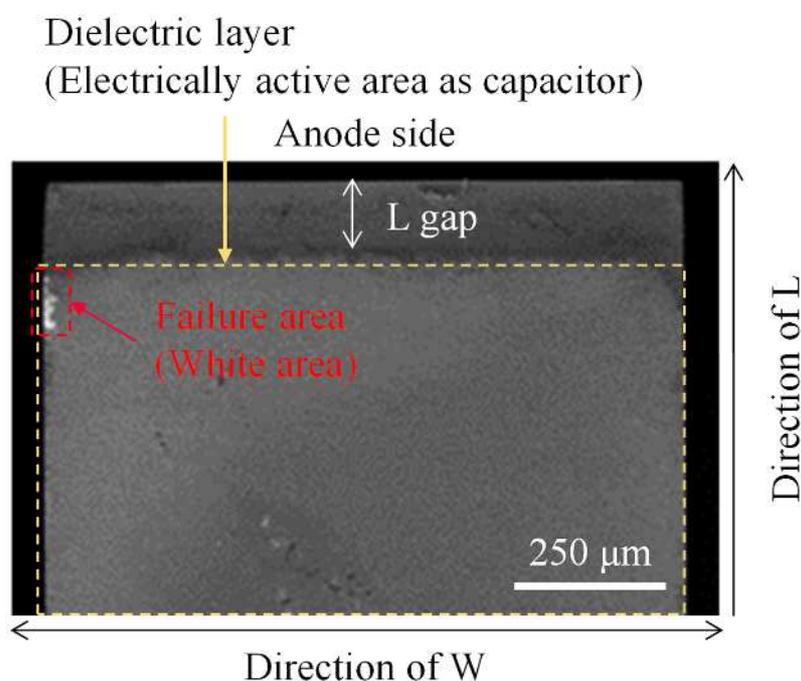
Fig. 2-7 HAST における MLCC の漏れ電流の測定結果. (a) 条件 1, (b) 条件 2.

Copyright ([2018 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

更に、漏れ電流が増加したモデル試料を解析し、故障箇所を特定した。故障解析では、マイクロプロービングシステムを用いて¹⁴⁻¹⁵、故障した誘電体層を特定し、その層を最表面に露出させるために、誘電体層と内部電極の界面を剥離した。

故障箇所と、正常箇所(漏れ電流が増加していない部分)では、絶縁抵抗が違うことから、走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ製 SEM, S-4800) 観察による帯電を利用し¹⁶、故障箇所の検出を試みた。故障箇所の特定結果を Fig. 2-8 に示す。本図より、故障箇所はアノード側の端部にあることが明らかになった。

(a)



(b)

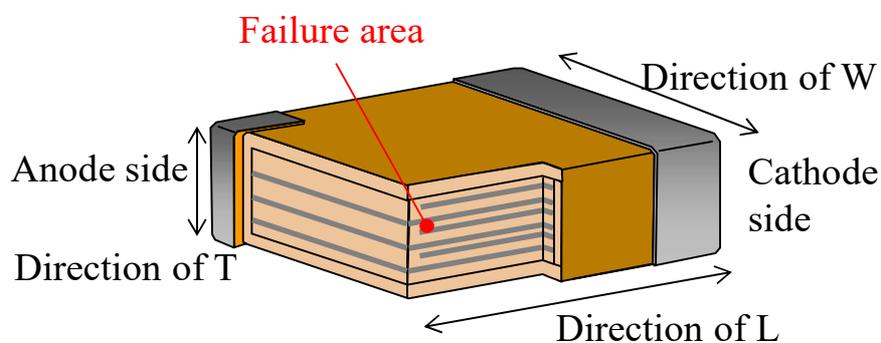


Fig. 2-8 故障箇所の特定結果. (a) 故障箇所の SEM 観察像, (b) 故障箇所の模式図.

Copyright ([2018 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

ここで、今回の故障が高温・電界ではなく、高温・高湿・電界によるもの、つまり湿度に起因するものかを考える。

Fig. 2-7 (a)と(b)を比較すると、(b)において、漏れ電流は増加していない。もし、高温・電界による漏れ電流の増加があるならば、前章の Fig. 1-6 で述べたように酸素空孔マイグレーションによるものであることから、水蒸気浸入の方向を変えた今回の実験における漏れ電流増加は極性が見られないはずである。しかし、そのような結果ではない。むしろ、水蒸気浸入の方向の影響があり、(a)では漏れ電流が増加した。つまり、この故障は湿度に起因するものと推定する。

そして、今回の故障が湿度に起因という推定確度を更に上げるために、故障箇所の詳細観察を行った。高温・電界による漏れ電流増加メカニズムは、これまで述べたように、酸素空孔のマイグレーションがある。このマイグレーションをできる限り抑制するために、希土類元素は誘電体内に広く分布されるよう、設計を指向している¹⁷。例えば、希土類元素が全く存在しない領域があれば、高温・電界における電氣的信頼性は低いと考えられる。

加えて、誘電体層1層あたりの粒界数が増えると、高温・電界における電氣的信頼性は向上すると報告されている¹⁸。つまり、誘電体グレインの異常粒成長があると、1層あたりの粒界数が減るため、信頼性は低下すると考えられる。

故障箇所と正常箇所の STEM-EDX 分析結果を Fig. 2-9 に示す。

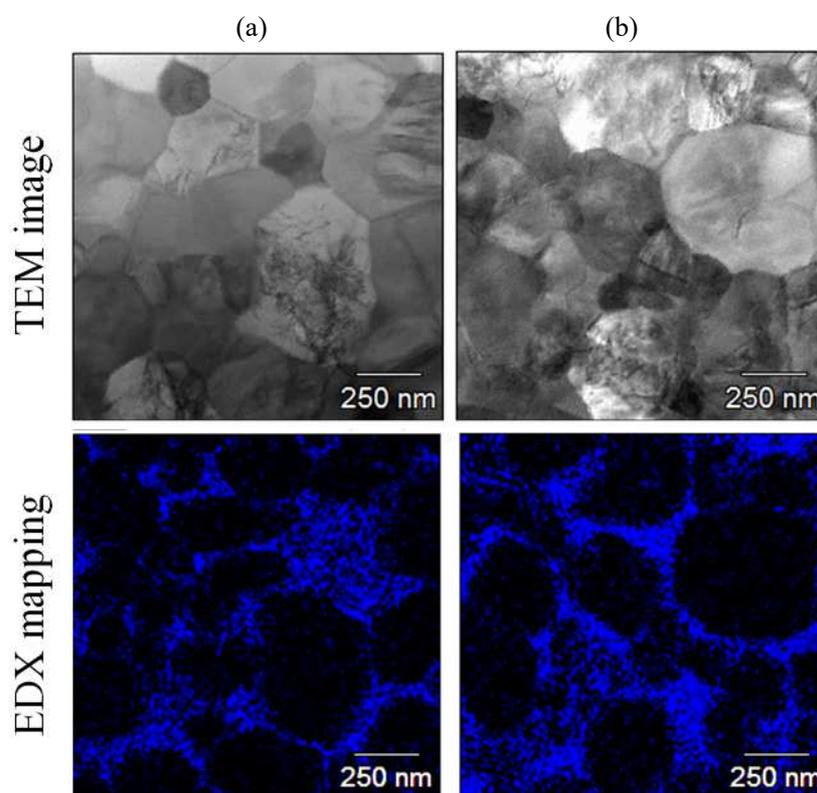


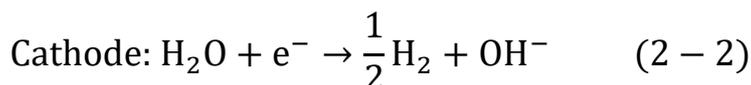
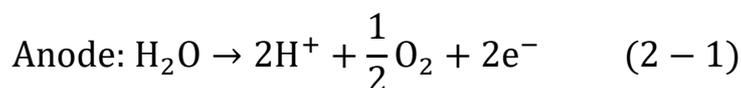
Fig. 2-9 STEM-EDX による分析結果. (a) 故障箇所, (b) 正常箇所.

Copyright ([2018 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

誘電体のグレインに関し、両箇所ともに大きな違いはなく、グレインの異常粒成長は見られなかった。また、希土類元素の分布についても、いずれも粒界近傍に存在しており、両箇所とで大きな差はなかった。

故障箇所と正常箇所において、希土類元素の濃度の比較には至らなかったものの、少なくともグレインの異常粒成長や希土類元素の分布に違いが見られないことから、Fig. 2-7 (a)における漏れ電流の増加原因は酸素空孔マイグレーションに起因するものではないという確度は向上できたと考える。

このことから、HASTにおける漏れ電流の増加原因は湿度起因であると推定する。Fig. 2-7に示したように、アノード側からの水蒸気が浸入することで、漏れ電流が増加したこと、カソード側の水蒸気浸入は漏れ電流を引き起こさなかったことから、MLCC内部でH₂O電気分解が発生したと推定する。H₂Oの反応式は、一般的に下式のように表される。



以上より、HASTにおけるMLCCの漏れ電流増加原因は、Fig. 2-10および下記1)~3)に示すように、誘電体への水素イオンH⁺浸入と推定する。

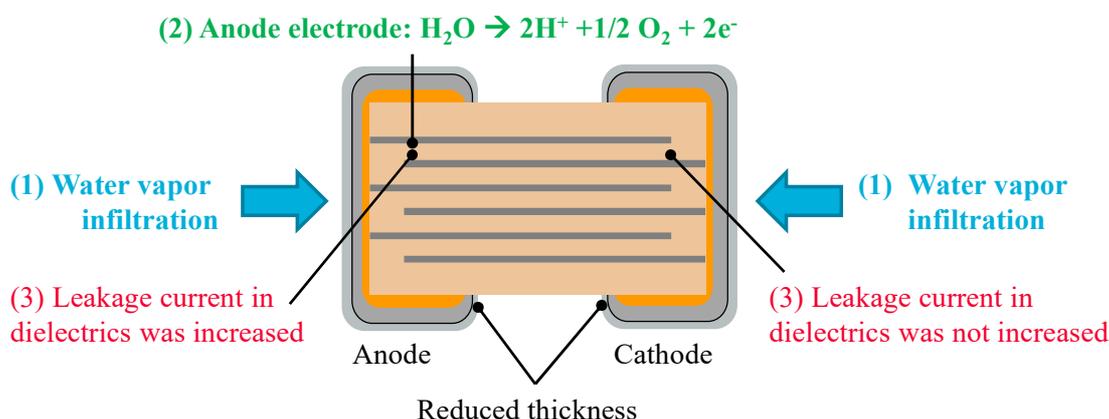


Fig. 2-10 HASTにおけるMLCC漏れ電流増加原因の推定。

Copyright ([2018 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

- 1) 水蒸気はアノード側とカソード側の端子電極を透過し、誘電体層と内部電極の界面や内部電極の空隙部を通過し、容量領域まで到達する。(MLCCの端子電極の厚みが極端に薄い場合に限る。)

- 2) H_2O の電気分解が、式(2-1)のように、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。なお、式(2-1)にて生成した電子はアノード側の内部電極を通じて、MLCC 外部へ流れる。
- 3) 一方、カソード側の内部電極と誘電体層の界面は、式(2-2)に示すように、電子は Cathode 側の内部電極から供給され、水素イオン H^+ ではなく OH^- が生成すると考えられるが、カソード側での故障箇所は見られないことから、 OH^- は漏れ電流増加に寄与しないと推定する。

2-4 結論

本章では、HAST における MLCC の漏れ電流増加原因を調査した。結果、水蒸気の浸入が漏れ電流の増加を引き起こすことが明らかになった。また、漏れ電流が増加する初期段階において、クラックなどの構造欠陥や、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が漏れ電流増加原因である可能性は低いと推定した。

この漏れ電流の増加は、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、HAST における漏れ電流の増加原因は、酸素空孔のマイグレーションによるものではないと推定した。

特に、アノード側の水蒸気が MLCC 内部に浸入しやすくとすると、漏れ電流が増加したことから、HAST における MLCC の漏れ電流増加原因は、下記に示すように誘電体への水素イオン H^+ 浸入と推定した。

- 1) 水蒸気はアノード側とカソード側の端子電極を透過し、誘電体層と内部電極の界面や内部電極の空隙部を通過し、容量領域まで到達する。(MLCC の端子電極の厚みが極端に薄い場合に限る。)
- 2) 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。
- 3) 一方、カソード側の内部電極と誘電体層の界面は、水素イオン H^+ ではなく OH^- が生成すると考えられるが、カソード側での故障箇所は見られないことから、 OH^- は漏れ電流増加に寄与しないと推定する。

2-5 第2章の参考文献

1. Shibano, T. Actual Performance Evaluation of the Humidity Resistance of Chip Type Ceramic Capacitors. *44th Reliability and Maintainability Symp. (in Japanese)* **1-2**, 103-108 (2014).
2. Kubodera, N. and Kawakami, H. A Study about the Cracking Mechanism of MLC under PCBT. *4th Reliability Symp. Electronic Devices (in Japanese)* **4S-5**, 25-30 (1994).
3. Jeffrey, E. G., Sushil K. M. and Purabi, M. M. Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress Test Technique (HAST). *19th Int. Reliability Phy. Symp.*, 48-51 (1981).
4. Danielson, D., Marcyk, G., Babb, E. and Kudva, S. HAST applications: acceleration factors and results for VLSI components. *27th Annual Proc., Int. Reliability Phy. Symp.*, 114-121 (1989).
5. Nakamura, K. Evaluation of Accelerated Life Testing by HAST. *J. Jpn. Inst. Electron. Packag. (in Japanese)* **6(7)**, 540-545 (2003).
6. Nakamura, K. An Issue and the Limit for HAST Technology. *J. Jpn. Inst. Electron. Packag. (in Japanese)* **18(4)**, 221-225 (2015).
7. Saito, Y., Oguni, T., Uchida, K., Ikeda, J., Kawasaki, K., Nakamura, T. and Sano, H. Mechanisms of MLCCs Insulation Resistance Degradation Under Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress in CARTS international 2014: the 34th symposium for passive electronic components: proceedings. Alpharetta: Electronic Components Industry Association, pp.313-323 (2014).
8. Saito, Y., Nakamura, T., Nada, K. and Sano, H. Insulation resistance degradation mechanisms of multilayer ceramic capacitors during highly accelerated temperature and humidity stress tests. *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 11UC04 (2018).
9. Gabor, H. Electrochemical processes resulting in migrated short failures in microcircuits. *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A* **18(3)**, 602-610 (1995).
10. Yang, S., Wu, J. and Christou, A. Initial Stage of Silver Electrochemical Migration Degradation. *Microelectronics Reliability* **46**, 1915-1921 (2006).
11. Bo-In, N., Jong-Bum, L. and Seung-Boo, J. Effect of surface finish material on printed circuit board for electrochemical migration. *Microelectronics Reliability* **48**, 652-656 (2007).
12. Kui, X., Pan, Y., Chaofang, D., Shiwen, Z. and Xiaogang, L. Role of mold in electrochemical migration of copper-clad laminate and electroless nickel/immersion gold printed circuit boards. *Materials Letters* **210**, 283-286 (2018).
13. Nakamura, K. Investigation of Electrochemical Migration Phenomenon in Printed Circuit Boards by HAST. *J. Jpn. Inst. Electron. Packag. (in Japanese)* **21(1)**, 90-98 (2018).
14. 村田製作所編. セラミックコンデンサの基礎と応用 -エレクトロニクス産業を支える. (オーム社, 2003)

15. Sada, T. and Fujikawa, N. Analysis of insulation resistance degradation in Ni–BaTiO₃ multilayer ceramic capacitors under highly accelerated life test. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 10PB04 (2017).
16. Ikeo, H., Sakamoto, S., Sato, K., Nishiura, H. and Ono, K. Sekisou chippu kondesa no teidenatsu zetsuenteikourekka mekanizumu. *11th Reliability and Maintainability Symp. (in Japanese)* **6-17**, 449-454 (1981).
17. Sakabe, Y., Hamaji, Y., Sano, H. and Wada, N. Effects of Rare-Earth Oxides on the Reliability of X7R Dielectrics. *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 5668-5673 (2002).
18. Nakamura, T., Yao, T., Ikeda, J., Kubodera, N. and Takagi, H. Improvement of the Reliability of Dielectrics for MLCC. *Materials Science and Engineering* **18**, 092007 (2011).

第3章 高加速温湿度ストレス試験における積層セラミックコンデンサへの水蒸気の浸入

第3章 高加速温湿度ストレス試験における積層セラミックコンデンサへの水蒸気の浸入

3-1 本章の背景および目的

前章では、HASTにおけるMLCC漏れ電流増加原因を推定した。最初のステップは、『水蒸気はアノード側とカソード側の端子電極を透過し、誘電体層と内部電極の界面や内部電極の空隙部を通過し、容量領域まで到達する』ことである。つまり、漏れ電流増加のきっかけは、MLCC内部への水蒸気浸入であると考えられる。

しかし、MLCCへの水蒸気浸入や、漏れ電流増加が水蒸気浸入と直接関係することを示す先行研究は確認できず、ほぼないと考える。この理由として、水蒸気浸入を観察することが困難であるためである。

一般的に、水蒸気の浸入および透過を検出する方法として、下記の1)~3)がある。

1) 各種湿度センサ

各種湿度センサは、静電容量、電流、インピーダンス等といった電気特性が、湿度によって変化することを利用する¹⁻⁹。静電容量を利用した湿度センサの一例を Figs. 3-1, 3-2 に示す。

2) 塩化コバルト試験紙

CoCl₂は深い青色（無水物：四面体錯体）からピンク色（六水和物：八面体錯体）に変化する。これらを利用し、CoCl₂試験紙は、水分の浸入を簡単に可視化することができる。Figs.3-3, 3-4 に一例を示す。図に示すように、前面は水蒸気の浸入が確認できるが、裏面のETFEでは水蒸気の浸入は外周部に留まり、中央部までは浸入していないことがわかる¹⁰。

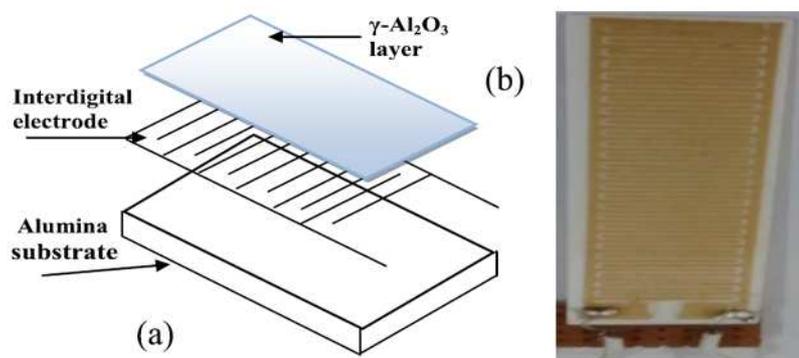


Fig. 3-1 (a) 湿度センサーの模式図, (b) 湿度センサーの観察写真¹.

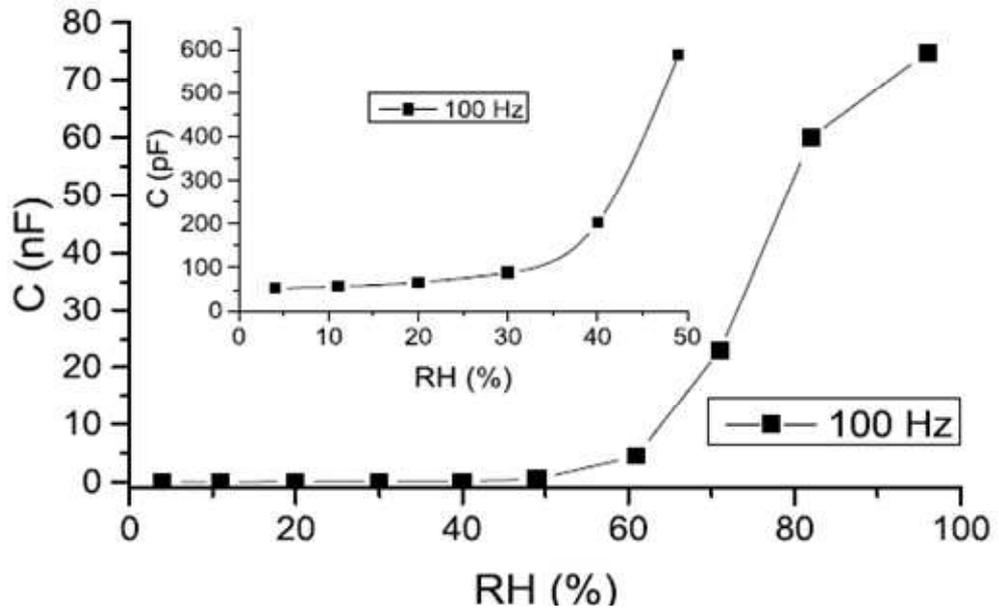


Fig. 3-2 各周波数 (0.5 Vrms) における湿度センサーの静電容量変化¹⁾.

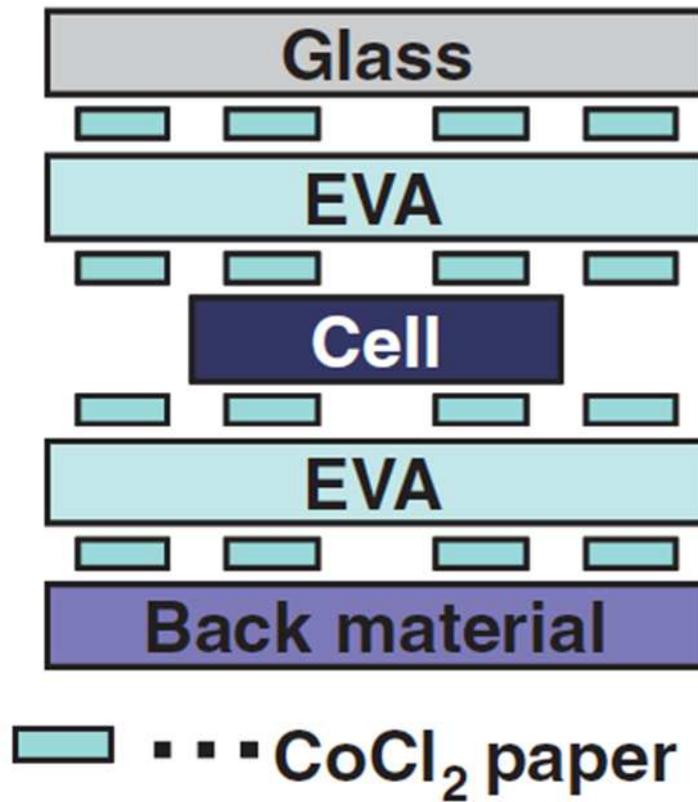


Fig. 3-3 太陽電池モジュールのテストサンプル断面図¹⁰⁾.

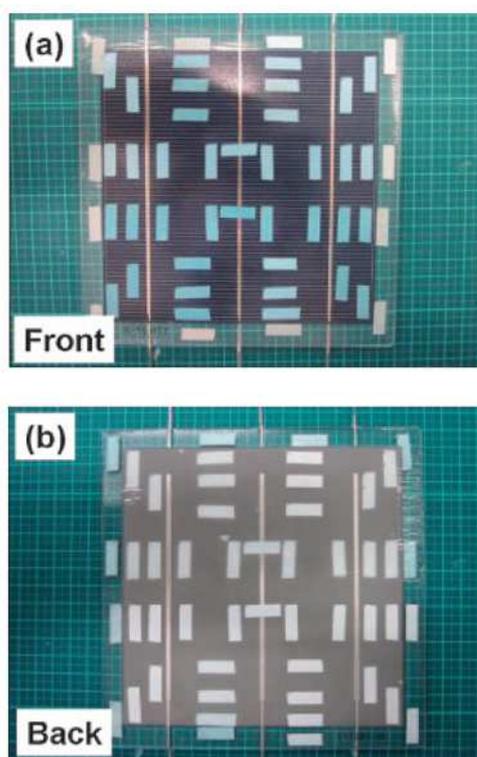


Fig. 3-4 25 °C, 50% RH, 100 h 保管後の CoCl_2 試験紙が導入されたテストモジュールの観察写真¹⁰. (a) 表面：ガラス, (b) 背面：ETFE.

3) 有機フィルム, 基板等に用いられる水蒸気透過度の評価

現在, 食品分野で確立された水蒸気透過度が, ディスプレイ関連部材分野, 太陽・燃料電池分野で応用されている. 本方法は Fig.3-5 に示すように, サンプル (56~60 mm ϕ) の片側に飽和水蒸気ガスを流し込み, もう片側はドライガスを流し込むことで, ドライガス側の水蒸気濃度をガスクロマトグラフィー分析で評価し, 水蒸気透過度を定量できる¹¹⁻¹³. 結果の一例であるが, Fig. 3-6 に示すように, 水蒸気透過度がめっき厚さにより変化することがわかる¹¹.

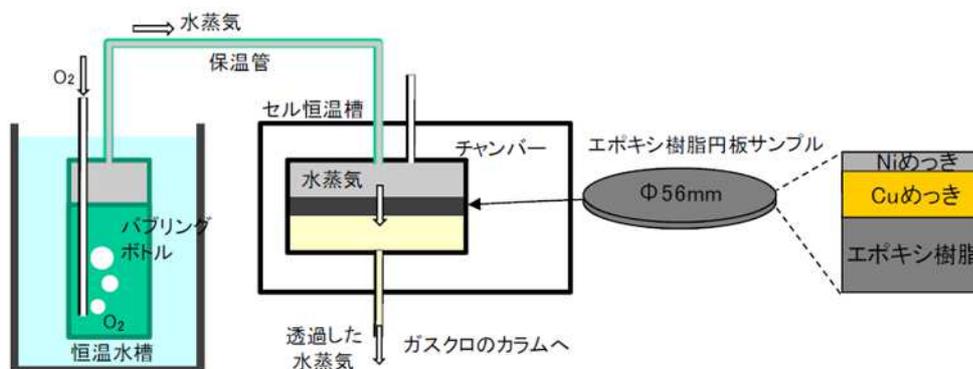


Fig. 3-5 測定系概略図 (JIS K-7129 ガスクロ法)¹¹.

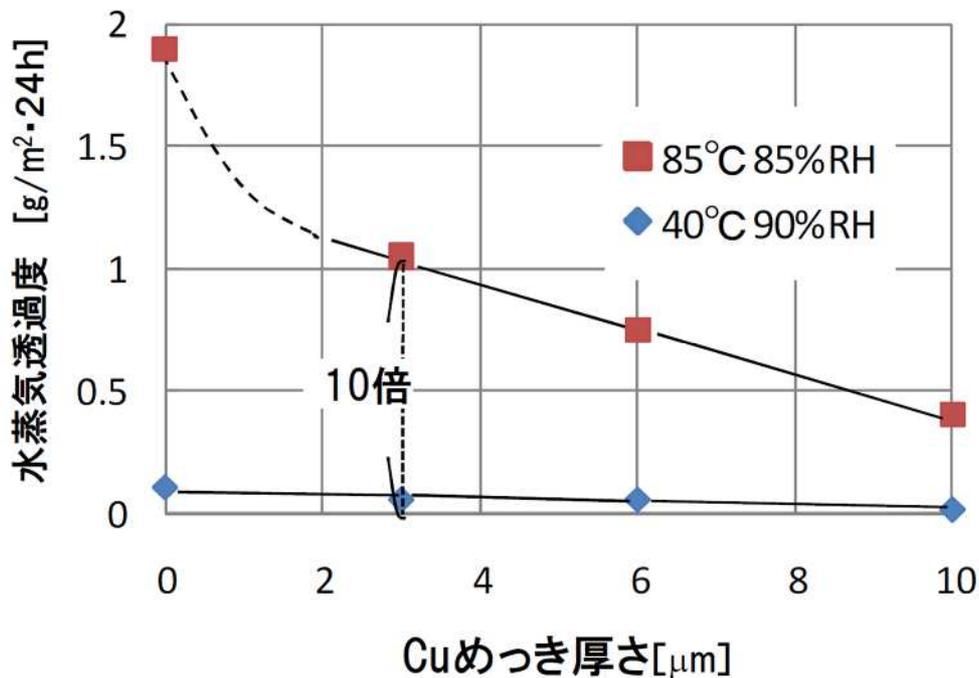


Fig. 3-6 水蒸気透過度と Cu めっき膜さの関係¹¹⁾.

上記 1) - 2)に関し、センサや試験紙は MLCC 内部への設置ができないため、これらの方法は MLCC への適応が困難である。また、方法 3)は、Fig.3-5 のようにフィルムやプレート状のサンプルであるため、本方法も MLCC への適応は難しい。

そこで、第 1 章で述べたように、水および水素は大気中に存在し、これらの分析は非常に難しいことから、自然界の水素中に約 1/10000 しか存在しない水素同位体である重水素 ^2H (HAST において、軽水 $^1\text{H}_2\text{O}$ ではなく重水 $^2\text{H}_2\text{O}$ を用いる) をトレーサーとして用いるとともに、同位体分析ができ、高感度な SIMS 分析技術を活用した。

これにより、HAST によって意図的に形成された高密度な重水 $^2\text{H}_2\text{O}$ の水蒸気雰囲気中に曝された MLCC において、水蒸気の痕跡、例えば重水素 ^2H が MLCC 内部から検出されると、原因の一つ目の『MLCC 内への水蒸気浸入』を検証できると考えた。

本章では、本研究の目的の一つである、MLCC 内部への水蒸気浸入を明らかにするために、重水を用いた HAST と SIMS 分析を活用し、漏れ電流が増加した MLCC において、水蒸気の痕跡があるかを存在するかを調査した。

なお、本章で得られた成果は、下記の論文で発表されており、本章の参考文献 14 に該当する。本章は参考文献 14 をもとに構成されている。

- ・ Saito, Y., Oguni, T., Nakamura, T., Nada, K., Sano, H., Hashiguchi, M. and Sakaguchi, I. Infiltration of water vapor into multi-layer ceramic capacitors under highly accelerated temperature and humidity stress tests. *Appl. Phys. Express* **14**, 051005 (2021).

3-2 実験方法

実験のフローチャートを Fig. 3-7 に示す.

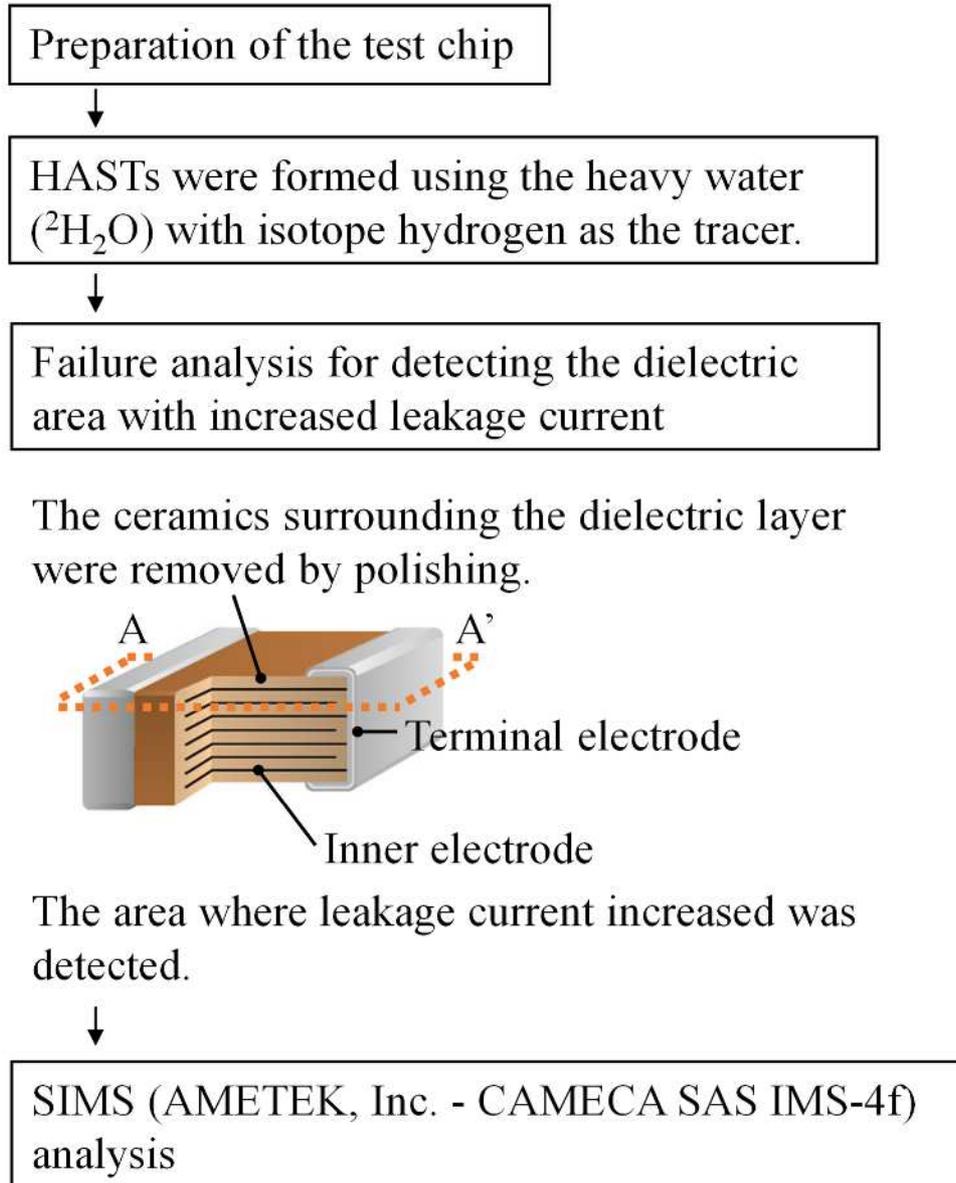


Fig. 3-7 実験フローチャート.

Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

まず、2章で用いたモデル試料を用意した。具体的には、試料サイズはL寸3.2 mm×W寸1.6 mm×T寸1.6 mm、静電容量は10 μF 、定格電圧は16 V、誘電体層の厚さは3 μm 、Ni内部電極層の厚さは1 μm 、誘電体層は340層である。水蒸気がMLCC内部に浸入しやすくするために、MLCC両端の端子電極の厚さは、従来のMLCCの厚さの1/4とした¹⁵。

通常、HASTは純水 $^1\text{H}_2\text{O}$ をタンクに入れ、槽内に $^1\text{H}_2\text{O}$ を供給し、 $^1\text{H}_2\text{O}$ 不飽和蒸気を形成し、電圧が試料に印加される。今回は純水 $^1\text{H}_2\text{O}$ の代わりに重水 $^2\text{H}_2\text{O}$ を用いた HAST (120 °C, 85% RH, 0.17 MPa) にて $^2\text{H}_2\text{O}$ 不飽和蒸気を形成し、16 V の電圧を印可し、モデル試料の漏れ電流をモニタリングした。そして、漏れ電流が 16 μA まで増加した時点で、HAST を終了した。

その後、漏れ電流が増加した箇所（故障箇所）が MLCC 内部のどこに存在するかを故障解析によって特定し、故障箇所付近を SIMS 分析することで、水蒸気浸入の痕跡を調査した。

使用した SIMS 装置は、物質・材料研究機構 (National Institute for Materials Science: NIMS) の機能性材料研究拠点 電気・電子機能分野 セラミックス表面・界面グループの二次イオン質量分析計 (AMETEK, Inc - CAMECA IMS-4f) である。

一次イオンビームは、 ^2H をより効果的に検出するために、加速電圧 10 kV、ビーム電流 10 nA の $^{133}\text{Cs}^+$ を使用し、直径約 25~30 μm のスポットを試料表面に集束させた。そして、一次イオンビームは、平坦なクレーターを形成するために、照射中に 100 μm × 100 μm の領域でラスタースカニングされた。

スパッタリングされた二次イオンは、光学系の絞りのために直径 50 μm のコントラストアパーチャーを通過し、クレータエッジ効果の影響を最小にするために直径 30~40 μm のフィールドアパーチャーを用いて、中心領域から収集された。

なお、 ^2H の 2 次イオン強度は非常に小さいため、Entrance スリット、Energy スリット、Exit スリットを使用せず、いずれも全開とした。

^1H 、 ^2H 、 $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$ の負の二次イオンは電子増倍管 (EM) にて各 1 秒で計測した。 ^2H -イオン濃度はイオン注入法による標準試料から決定した相対感度係数 (RSF) を用い、 ^2H と $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$ の二次イオン強度比から算出した。

最後に、故障箇所と正常箇所の二つのエリアのクレーター底面において、チャールズエバンス社の二次元検出システム (Resistive Anode Encoder system) を利用し、 ^2H -イオンの分布測定を行った。

一般に、SIMS 分析において、一次イオンビームが絶縁体に照射されると、帯電が起こる。帯電を起こした試料において、表面付近の電場は乱れるため、一次イオンや二次イオンの軌道が曲がり、正確に測定できない。この帯電を抑えるため、厚さ 30 nm の金を試料表面に真空蒸着し、SIMS 分析において電荷補償として垂直入射電子銃を使用した。また、サンプルチャンバー内の真空度を高真空に保つために、液体窒素によるコールドトラップを使用した。

3-3 結果および考察

HASTにおける漏れ電流の測定結果を Fig. 3-8 に示す. HAST の結果と比較するために, 不飽和蒸気雰囲気形成しない高温負荷試験 (120 °C, 16 V) における漏れ電流の結果も示す. 高温負荷試験では, 漏れ電流が増加していないことから, 酸素空孔のエレクトロマイグレーションによる漏れ電流の増加はないと推定する.

一方, $^2\text{H}_2\text{O}$ を用いた不飽和蒸気雰囲気形成した HAST では, 漏れ電流が増加することが明らかになった. なお, $^2\text{H}_2\text{O}$ を用いた HAST において, $^1\text{H}_2\text{O}$ の HAST と同様に, 漏れ電流が増加するという結果については, 今回初めて確認できた.

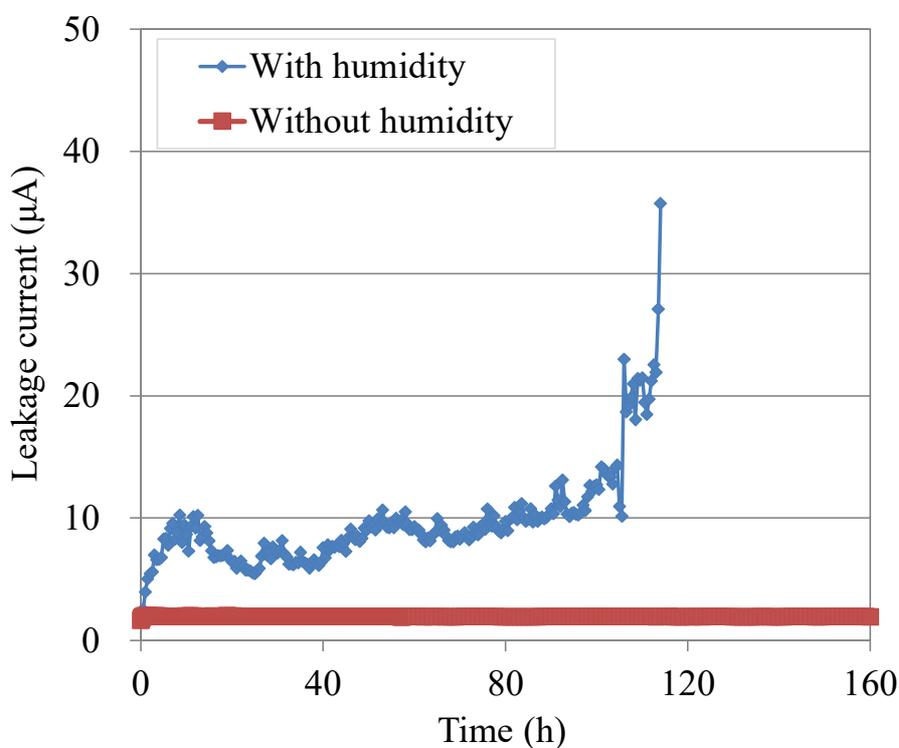


Fig. 3-8 湿度を有する HAST (120 °C, 85 % RH, 0.17 MPa, および DC 16 V) および湿度のない高温負荷試験 (120 °C, DC 16 V) における MLCC 試験チップの漏れ電流.

Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

次に, 故障箇所の特特定を行った. アノード側の端子電極を研磨によって削り落とし, アノード側の誘電体層と内部電極層の積層構造が見えるようにし, マイクロプローブを内部電極に当てることで¹⁶, 2つの誘電体層の漏れ電流を一度に測定した. 誘電体の二層分のリーク電流の結果を Fig. 3-9 に示すとおり, 外側の誘電体層における漏れ電流が, 他層と比較して, 大きいことがわかった.

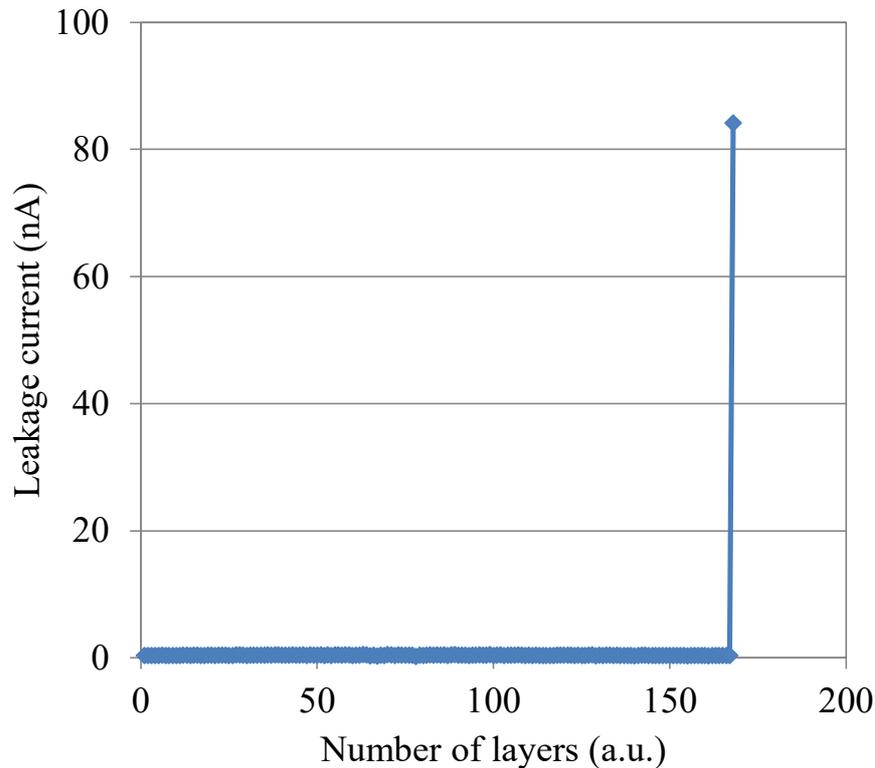


Fig. 3-9 印加電圧 7 V における誘電体二層の漏れ電流.

Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

さらに、故障箇所を絞り込むために、容量部を取り囲む外周部の誘電体 (Fig. 3-7 の A-A' 面) を研磨により除去し、漏れ電流が増加した層 (故障層) が露出しないよう、その層の手前まで研磨した。その後、IR-OBIRCH (Infrared Optical Beam induced Resistance Change) にて¹⁷⁻²⁰、故障箇所を検出した。ここで、IR-OBIRCH の原理について述べる。波長 1.3 μm のレーザー光を試料表面に走査し、照射部の温度を上昇させることで、抵抗変化を捉え、正常部と異常部を検出する方法である¹⁷⁻²⁰。例えば、金属の温度が上がれば、抵抗は高くなるに対し、誘電体の温度が上昇すれば、抵抗は低下する。正常部と異常部では、温度上昇時の抵抗変化が異なるため、これを利用し、異常部を検出できる¹⁷⁻²⁰。

研磨後モデル試料における IR-OBIRCH 像を Fig. 3-10 に示す。図内の白い箇所は、漏れ電流が増加した箇所、つまり故障箇所である。HAST で $^1\text{H}_2\text{O}$ の代わりに $^2\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合でも、前章の結果と同じように、故障箇所はアノード側の端子電極に近いことがわかった。IR-OBIRCH の原理から、故障箇所は最表面から数十 μm 以内の深さに存在すると考えられる。

本章の SIMS 分析条件では、1~2 h 程度で数十 μm をスパッタリングすることはできないが、故障箇所の手前、つまり故障箇所付近に、 ^2H イオンが存在するかを調査できると考え、故障箇所付近および正常部 (漏れ電流が増加していない箇所) の SIMS 分析を行った。

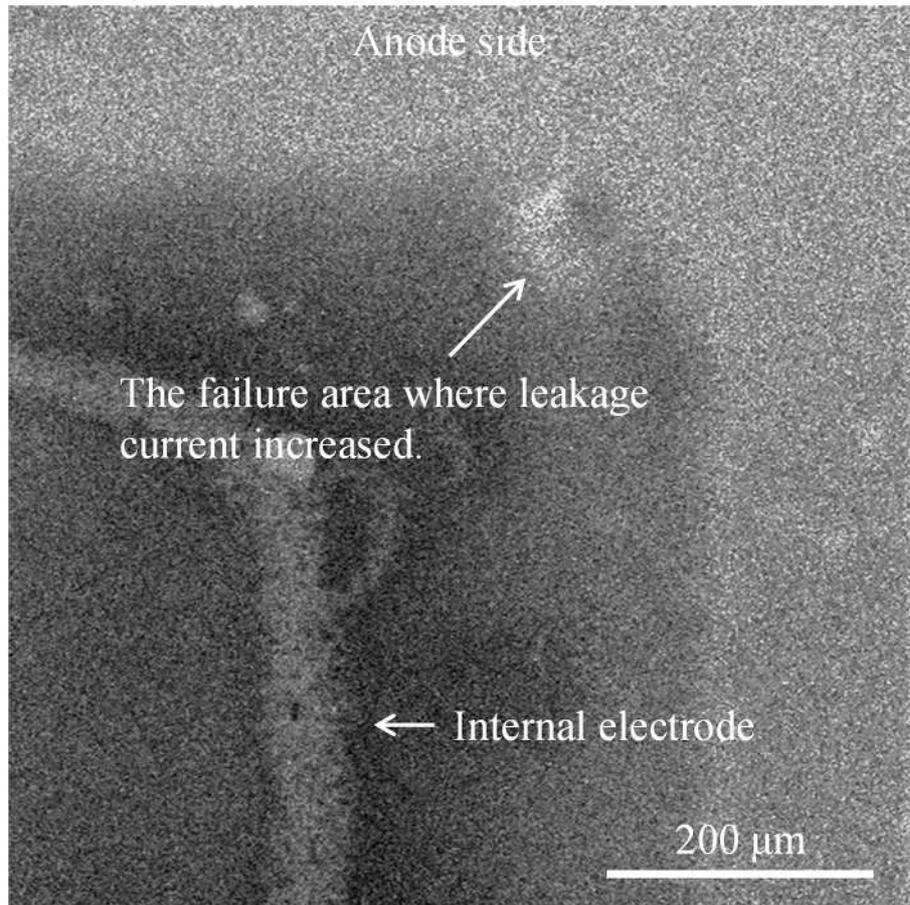


Fig. 3-10 研磨後の MLCC 試験チップの IR-OBIRCH 画像.

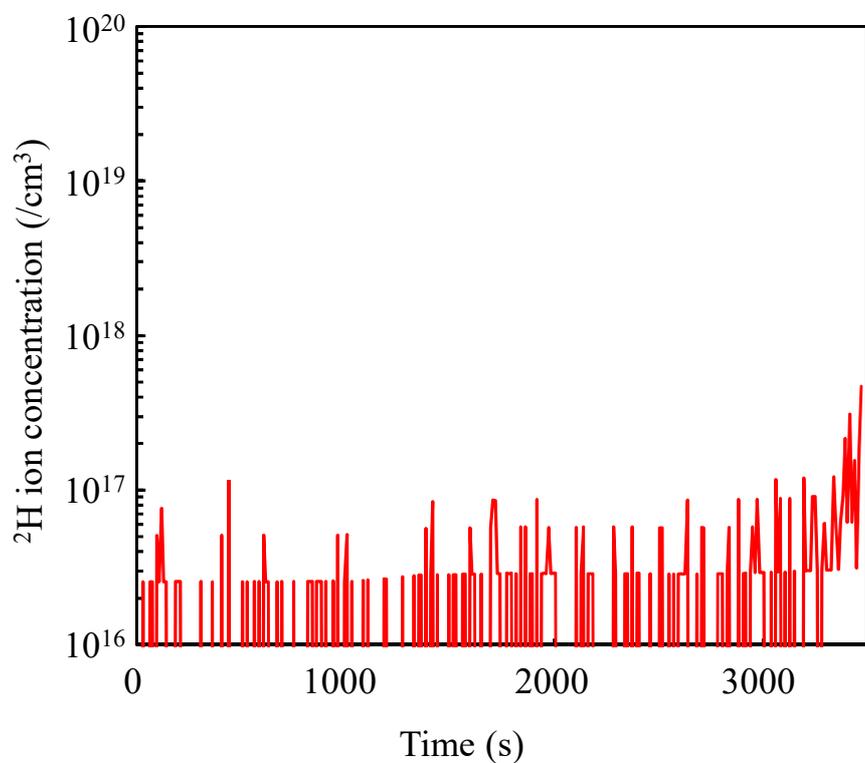
Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

^2H イオン濃度の Depth 分析結果とクレーター底面の ^2H イオン観察結果を Figs.3-11, 3-12 に示す.

Fig. 3-11 (a)より, 故障箇所付近において, ある時間が経過すると, ^2H イオン濃度が上昇することがわかった. 局所的な ^2H イオン濃度は $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ に達していた. これは, 次にように考えられる. 故障箇所付近まで研磨したが, 容量部を取り囲む外周部の誘電体の一部が最表面に残っている状態である. Depth 分析の始めは分析深さが浅く, 故障箇所まで到達していないため, ^2H イオン濃度の上昇がなかった. しかし, 分析の後半に, 分析深さが故障箇所付近まで到達したため, ^2H イオン濃度が上昇したと考えられる. そして, Fig.3-11 (b) に示したように, ^2H イオンがクレーター底面に存在することが明らかになった.

一方, 正常部における ^2H イオン濃度は, Fig.3-12 (a)に示したとおり, 故障箇所付近のような増加がなかった. Fig.3-12 (b)は, 正常部におけるクレーター底面の ^2H イオン観察結果である. 正常部の ^2H イオンはイオンポンプからのノイズを考慮し, バックグラウンドレベルで一様な分布を示しており, 故障箇所付近のような ^2H イオンの分布は見られなかった.

(a)



(b)

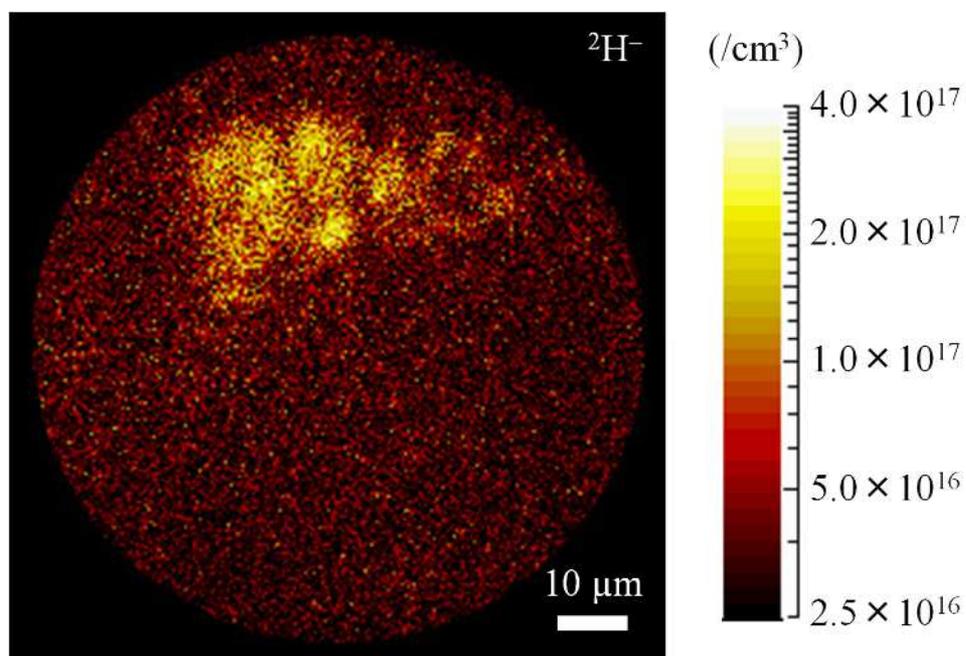
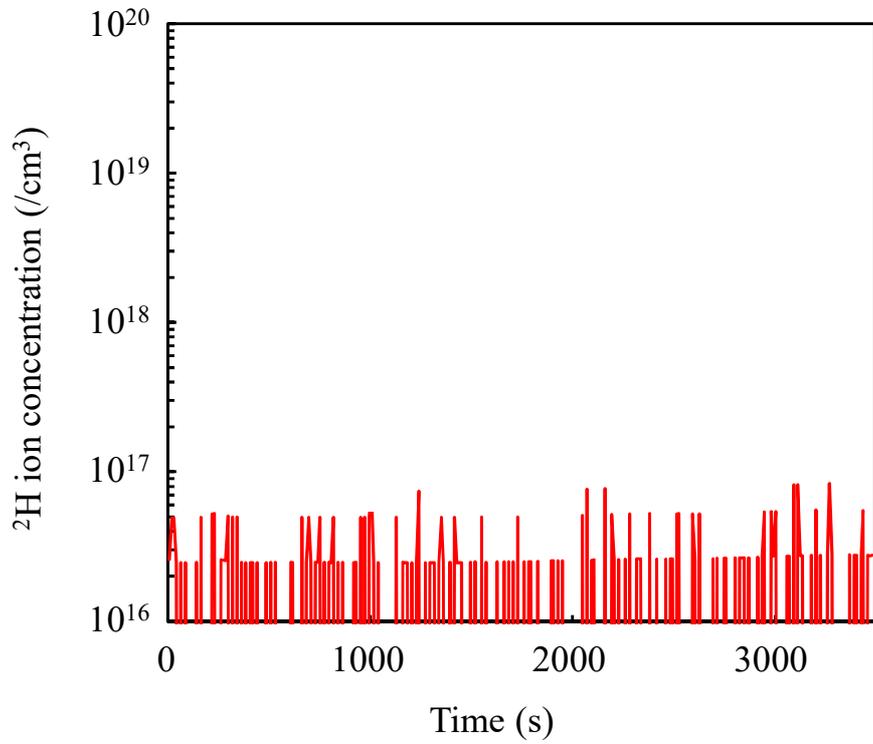


Fig. 3-11 故障箇所付近における SIMS 分析.

(a) ^2H -イオン濃度の Depth 分析結果, (b) ^2H -イオン観察結果

Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

(a)



(b)

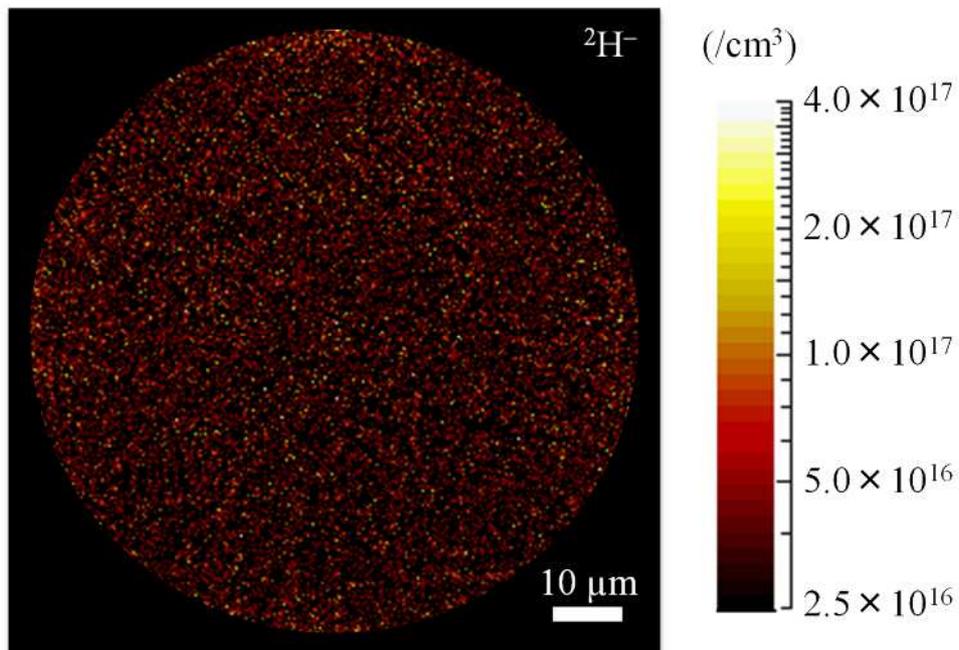


Fig. 3-12 正常部における SIMS 分析.

(a) ^2H -イオン濃度の Depth 分析結果, (b) ^2H -イオン観察結果

Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

以上より、HASTによって意図的に形成された高密度な重水 $^2\text{H}_2\text{O}$ の水蒸気雰囲気中に曝された MLCC において、水蒸気の痕跡と言える ^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。

これは、本研究の目的の一つである、MLCC 内部への水蒸気浸入を明らかにできたと言える。また、水蒸気の痕跡が故障箇所付近（漏れ電流が増加した箇所付近）から検出されたことから、水蒸気浸入と漏れ電流増加に関わりがあると考えられる。すなわち、MLCC 内部への水蒸気の浸入を抑制できれば、MLCC の漏れ電流の増加を防ぐことができることを示している。

3-4 結論

本章では、本研究の目的の一つである、MLCC 内部への水蒸気浸入を明らかにするために、重水 $^2\text{H}_2\text{O}$ トレーサーとした高加速温湿度ストレス試験を行い、MLCC の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 SIMS 分析することで、水蒸気の痕跡 ^2H の存在を調査した。

結果、 ^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。

これは、MLCC 内部への水蒸気浸入を明らかにできたと言える。また、水蒸気の痕跡が故障箇所付近（漏れ電流が増加した箇所付近）から検出されたことから、水蒸気浸入と漏れ電流増加に関わりがあると考えた。

3-5 第3章の参考文献

1. Tarikul, I. and Mohammad, Z. U. R. Investigation of the Electrical Characteristics on Measurement Frequency of a Thin-Film Ceramic Humidity Sensor. *IEEE TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT* **65**(3), 694-702 (2016).
2. Thomas, C., Petri, K., Ulf, M. and Peter, L. Absorption and desorption of water in glass/ethylene-vinyl-acetate/glass laminates. *Polymer Testing* **25**, 615-622 (2006).
3. Jin, W. H., Beomseok, K., Jing, L. and Meyyappan, M. Carbon Nanotube Based Humidity Sensor on Cellulose Paper. *J. Phys. Chem. C* **116**, 22094–22097 (2012).
4. Reddy, A.S.G., Narakathu, B.B., Atashbar, M.Z., Rebros, M., Rebrosova, E. and Joyceb, M.K. Fully Printed Flexible Humidity Sensor. *Procedia Engineering* **25**, 120-123 (2011).
5. Simin, M., Philip, K., Malancha, G. and Andrea, M. A. Hybrid microcavity humidity sensor. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 241101 (2013).

6. Thomas, C., Janne, H., Peter, L. and Petri, K. Moisture sensor at glass/polymer interface for monitoring of photovoltaic module encapsulants. *Sensors and Actuators A* **125**, 281-287 (2006).
7. Sikarwar, S. and Yadav, B.C. Opto-electronic humidity sensor: A review. *Sensors and Actuators A* **233**, 54-70 (2015).
8. Umesha, M., Abhay, A. S., Subi, J. G. and Giridhar, U. K. Ultrafast response humidity sensor using supramolecular nanofibre and its application in monitoring breath humidity and flow. *Scientific Reports* **4**, 4103 (2014).
9. Ashis, T., Sumit, P., Ayan, M., Hanie, N. S., Zamri, R. and Noor, A. A. O. Uniformly Porous Nanocrystalline $\text{CaMgFe}_{1.33}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Ceramic Derived Electro-Ceramic Nanocomposite for Impedance Type Humidity Sensor. *Sensors* **16**, 2096 (2016).
10. Miyashita, M., Kawai, S. and Masuda, A. Measuring Method of Moisture Ingress into Photovoltaic Modules. *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 10NF12 (2012).
11. Yorita, C., Hara, A. and Shirai, Y. Develop of the Electromagnetic Shielding Technology with Vapor-Permeable Cu/Ni Plating. *24th Proceedings of the JIEP Annual Meeting (in Japanese)* **12C-14** (2010).
12. Sugimoto, M., Tsuboi, N. and Tsujii, H. Gas, Vapor (Vapor of water & organic solvents) Liquid Transmission Analyzers. *MEMBRANE (in Japanese)* **27(2)**, 101-104 (2002).
13. Ohtani, S. Advances in Gas Barrier Testing for Polymer Material: Extension to Display, Photovoltaic Battery and Fuel Cell Fields from Food Packaging Field. *Seikei-Kakou (in Japanese)* **21(5)**, 247-253 (2009).
14. Saito, Y., Oguni, T., Nakamura, T., Nada, K., Sano, H., Hashiguchi, M. and Sakaguchi, I. Infiltration of water vapor into multi-layer ceramic capacitors under highly accelerated temperature and humidity stress tests. *Appl. Phys. Express* **14**, 051005 (2021).
15. Kubodera, N. and Kawakami, H. A Study about the Cracking Mechanism of MLC under PCBT. *4th Reliability Symp. Electronic Devices (in Japanese)* **4S-5**, 25-30 (1994).
16. 村田製作所編. セラミックコンデンサの基礎と応用 -エレクトロニクス産業を支える. (オーム社, 2003)
17. Nikawa, K., Inoue, S., Morimoto, K. and Sone, S. Failure analysis case studies using the IR-OBIRCH (infrared optical beam induced resistance change) method. *Proceedings Eighth Asian Test Symposium (ATS'99)* **18** (1999).
18. Mizushima, Y., Kitada, H., Koshikawa, K., Suzuki, S., Nakamura, T. and Ohba, T. Novel Through Silicon Vias Leakage Current Evaluation Using Infrared-Optical Beam Irradiation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 05EE03 (2012).
19. Chunlei, W., Suying, Y. and Berges, C. Leakage current study and relevant defect localization in integrated circuit failure analysis. *Microelectronics Reliability* **55**, 463-469 (2015).
20. Sada, T. and Fujikawa, N. Analysis of insulation resistance degradation in Ni-BaTiO₃ multilayer

ceramic capacitors under highly accelerated life test. *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 10PB04 (2017).

第4章 高加速温湿度ストレス試験による積層セラミックコンデンサ用
BaTiO₃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

第4章 高加速温湿度ストレス試験による積層セラミックコンデンサ用

BaTiO₃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

4-1 本章の背景および目的

第2章では、下記1)~3)に示すように、HASTにおけるMLCC漏れ電流の増加原因を推定し、第3章では下記1)の『MLCC内部への水蒸気浸入』を明らかにできた。

- 1) 水蒸気はアノード側とカソード側の端子電極を透過し、誘電体層と内部電極の界面や内部電極の空隙部を通過し、容量領域まで到達する。(MLCCの端子電極の厚みが極端に薄い場合に限る.)
- 2) H₂O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。
- 3) 一方、カソード側の内部電極と誘電体層の界面は、水素イオンH⁺ではなくOH⁻が生成すると考えられるが、カソード側での故障箇所は見られないことから、OH⁻は漏れ電流増加に寄与しないと推定する。

本章において、上記2), 3)を調査するにあたり、まずペロブスカイトと水素に関する先行研究について述べる。Waserらは、ペロブスカイトにおける水素欠陥の溶解性と拡散性を報告している^{1,3}。TDS分析(Thermal Desorption Study)と導電率測定によって、アンドープおよびアクセプターをドープしたBaTiO₃では、水酸化物イオンが通常の酸素イオンサイトで形成されるため、水素が溶解することを報告している¹。

岩崎らは、第一原理計算による密度汎関数理論計算により、酸素空孔やアクセプターなどで電荷が補償されている系、つまりドナー電子が少ない場合、水素原子は水素イオンH⁺としてBaTiO₃の格子間サイトを拡散し、その水素イオンH⁺はドナーであると報告している⁴。⁵。さらに、ドナー電子が豊富な場合、水素イオンH⁺がV_O[•]サイトにトラップされ、[H_O[•] + V_O[•]]⁺複合欠陥を生成し、負の状態H⁻に変化することも示している^{4,5}。

伊藤らは、焼成過程において水素がMLCC誘電体に侵入する可能性に着目し、BaTiO₃に浸入した水素不純物と同じ性質を持つミュオンを用いて、水素が浸入した欠陥は浅いドナー準位を持つことを報告している⁶。

また、森戸らは、SIMS分析と複素インピーダンス測定を用いて、400℃で熱処理した(Ba, Sr)TiO₃薄膜において、水素イオンH⁺は格子間水素不純物として溶解することを報告している^{7,8}。

これまでに、HASTにおけるMLCC漏れ電流増加原因を推定したが、上記2), 3)に関する検証はできておらず、内部電極間にあるBaTiO₃系誘電体への水素の浸入は明らかになって

いない。誘電体への水素浸入やその分布が明らかになれば、BaTiO₃系誘電体材料における水素イオンマイグレーションの可能性を示すことができ、更に、漏れ電流増加メカニズムをより深く理解できると考える。

そこで、本研究の二つ目の目的である、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²H₂Oを用いたHASTと、同位体水素²Hを検出するSIMS分析を活用し、漏れ電流が増加した箇所（故障箇所）を詳細に観察した。これにより、上記2), 3)を検証できると考える。なお、水素トレーサーとして²H₂Oを用いた理由は、1-3節で述べたとおりである。

なお、本章で得られた成果は、下記の論文で発表されており、本章の参考文献9に該当する。本章は参考文献9をもとに構成されている。

- ・ Saito, Y., Oguni, T., Nakamura, T., Nada, K., Sano, H., Hashiguchi, M. and Sakaguchi, I. Hydrogen infiltration into BaTiO₃-based dielectrics for multi-layer ceramic capacitors under highly accelerated temperature and humidity stress test. *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, SFFC02 (2021).

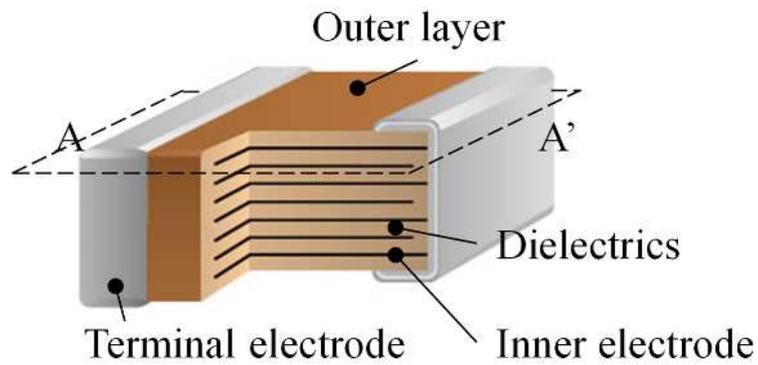
4-2 実験方法

先ほど述べた目的を達成するためには、まず、故障箇所の特定、その箇所を最表面に露出し、詳細観察することが求められる。ここで、故障箇所とは内部電極に挟まれた部位である。

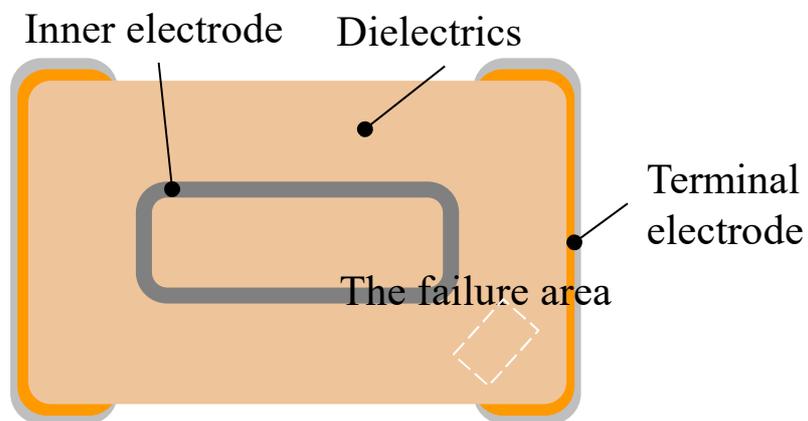
前章の調査において、故障箇所がFig. 3-10に示したようにIR-OBIRCHにて特定されており、水蒸気の痕跡がその付近から検出できた試料がある。この試料はFig. 4-1(a)のA-A'面を研磨し、Fig. 4-1(b)の状態である。ただ、本試料の故障箇所は最表面に露出していない。IR-OBIRCH原理から考えると、故障箇所は最表面から数十μm以内に存在すると考えられる。

つまり、この試料を用いて、内部電極に挟まれた故障箇所を最表面に露出するための研磨を行い、その箇所を詳細観察できればよい。この試料の故障層は前章のFig. 3-9に示したとおり、外側の誘電体層（本章では1層目の誘電体層と呼ぶ）である。そこでFig. 4-1(b)の状態からA-A'面を水平に更に研磨し、Fig. 4-1(c)のように1層目の誘電体層を挟む内部電極が故障箇所と一致させることで、故障箇所を最表面に露出させた。その後、最表面に露出させた故障箇所をSIMS分析による詳細観察（AMETEK, Inc - CAMECA Nano-SIMS 50）を行った。なお、Fig. 4-1 (b)からFig. 4-1(c)に研磨を進めたとき、内部電極が同心円状に最表面に徐々に現れるのは、試料作製において内部電極の積層構造が湾曲しているためである。

(a)



(b)



(c)

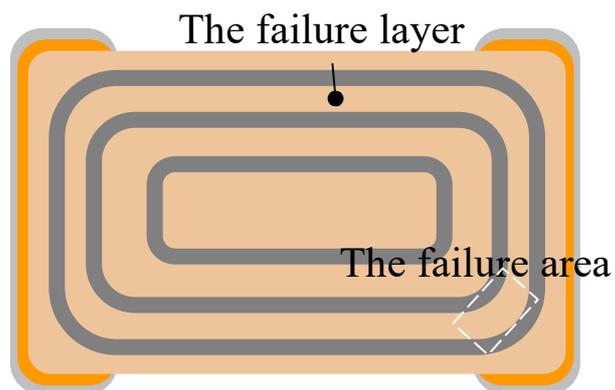


Fig. 4-1 MLCC の模式図.

(a) MLCC, (b) 漏れ電流が増加した箇所を特定するために A-A'断面を研磨された MLCC, (c) Nano-SIMS 分析によって観察するために A-A'断面を更に研磨された MLCC.

Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

使用した SIMS 装置は、物質・材料研究機構 (NIMS: National Institute for Materials Science) の機能性材料研究拠点 電気・電子機能分野 セラミクス表面・界面グループの二次イオン質量分析計 (AMETEK, Inc - CAMECA Nano-SIMS 50) である。

一次イオンビームは、 ^2H をより効果的に検出するために、加速電圧 8 kV、ビーム電流 25 nA の $^{133}\text{Cs}^+$ を使用し、ビームを試料表面に集束させた。そして、一次イオンビームは、平坦なクレーターを形成するために、照射中に $85\ \mu\text{m} \times 85\ \mu\text{m}$ の領域でラスタースされ、イオン像を取得した。Ni 内部電極は ^{58}Ni イオン強度として検出した。重水素は ^2H ではイオン強度が小さく検出が困難であったため、Fig. 4-2 に示すように $^{18}\text{O}^-$ と $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ の質量分解を行い、 $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ イオン強度として測定した。なお、NIST Atomic Weights and Isotopic Compositions for All Elements に基づき、 $^{18}\text{O}^-$ と $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ の質量分解能を算出すると、式(4-1)のように 1826 となることから、本研究の Nano-SIMS 50 ではこの質量分解能を実現できている。

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{17.99915961286}{\{(15.99491461957 + 2.01410177812) - 17.99915961286\}} = 1826.068 \quad (4-1)$$

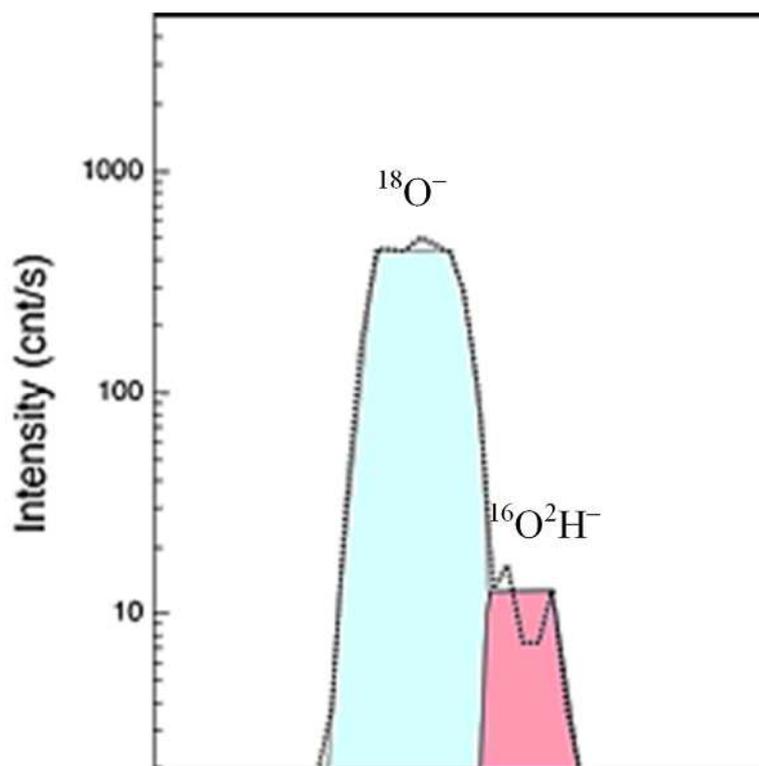


Fig. 4-2 質量 18 付近のマスペクトル.

また、 ^{18}O と $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ の $m/\Delta m$ を算出すると、式(4-2)のように 1578 となり、先ほどの質量分解能から、 ^{18}O と $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ も質量分解できていると言える。つまり、質量分離できているのは、 ^{18}O と水である。ここで、水とは $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ と $^{16}\text{O}^2\text{H}$ である。

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{17.99915961286}{\{(2 \times 1.00782503223 + 15.99491461957) - 17.99915961286\}} = 1578.172 \quad (4-2)$$

しかし、 $^{16}\text{O}^2\text{H}$ と $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ の $m/\Delta m$ は式(4-3)のように 11631 となり、分離できない。

$$\begin{aligned} \frac{m}{\Delta m} &= \frac{15.99491461957 + 2.01410177812}{\{(2 \times 1.00782503223 + 15.99491461957) - (15.99491461957 + 2.01410177812)\}} \\ &= 11631.580 \quad (4-3) \end{aligned}$$

$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ は真空から測定面への吸着が原因である。そこで、ラスタ範囲を調整することで $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ の再吸着を抑制できるか検討した。その結果、 $^{16}\text{O}^2\text{H}$ イオンの強度が検出でき分布測定が可能となる条件が明らかとなった。 $^{16}\text{O}^2\text{H}$ 測定ではラスタ範囲は $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ が最大である。これより広範囲のラスタ範囲では異なったイメージや、イオン像下部で強度が増大する等の変化が見られた。

本測定はこれを利用して、 $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ のイオン像を繋ぎ合わせ、 $^{16}\text{O}^2\text{H}$ の分布を明らかにした。分析法として、真空から分析面への水吸着の抑制方法を開発したことで以下の成果が得られた。

測定上の成果としては、真空からの水の再吸着を抑制し、真の強度が得られるラスタ範囲は、 ^1H だと最大で $7 \mu\text{m} \times 7 \mu\text{m}$ である。 $^{16}\text{O}^2\text{H}$ だと $12 \mu\text{m} \times 12 \mu\text{m}$ である。

なお、試料表面は、前章と同じように、SIMS 分析における帯電を抑えるために、厚さ 30 nm の金を真空蒸着した。

4-3 結果および考察

Fig. 4-3 は，故障箇所が最表面に露出された試料の観察像である．観察結果から，クラックのような構造欠陥はないことがわかった．このことから，クラック等の構造欠陥は漏れ電流増加原因ではないと判断した．

また，故障解析によって，HAST におけるアノード側またはカソード側となった端子電極と，その端子電極が接続されていた内部電極を判定することで，アノード側とカソード側の内部電極を特定した．

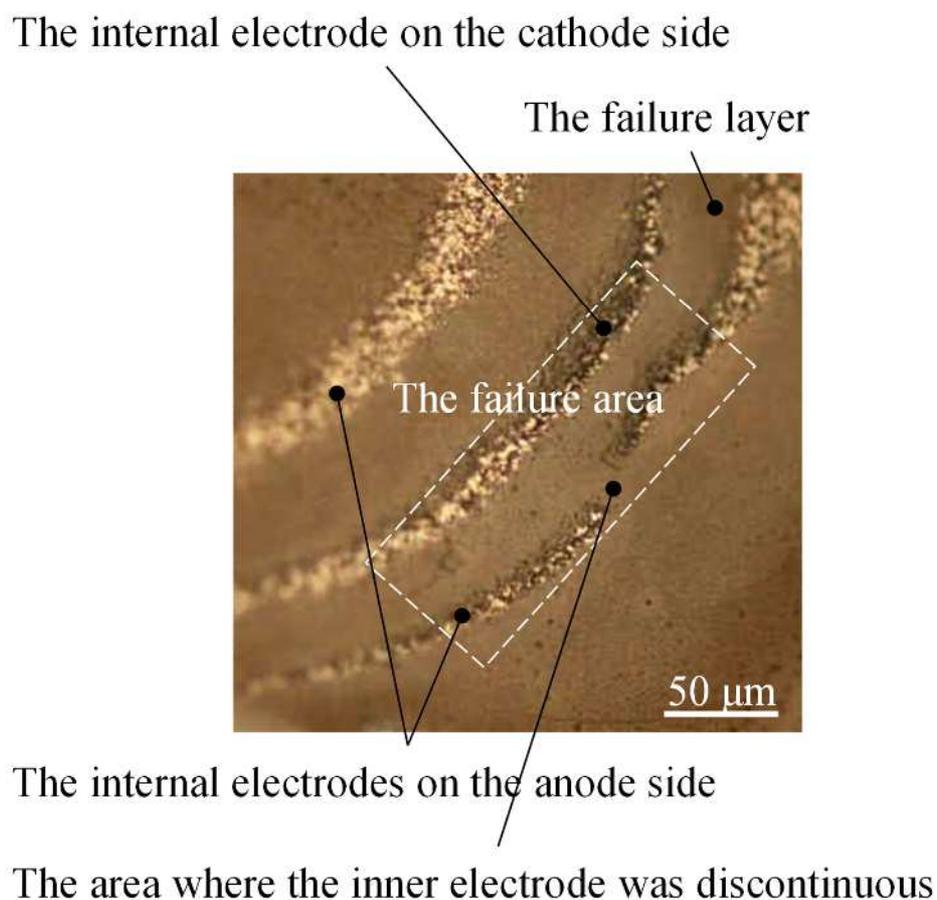


Fig. 4-3 故障箇所を最表面に露出した試料の観察像.

Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

故障箇所の Nano-SIMS 分析による ^{58}Ni と $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ イオン観察像を Figs. 4-4, 4-5 に示す．Fig. 4-4 より， ^{58}Ni はアノード側とカソード側の内部電極間の故障箇所から検出されなかった．このことから，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は漏れ電流増加原因ではないと判断した．

一方, Fig. 4-5 において, $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ イオンが故障箇所が存在しており, 特に領域(a)ではカソード側の内部電極に偏っていた. また, 故障箇所ではない領域(b)の $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ イオン強度は, 故障箇所の強度よりも低く, この領域でも $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ イオンはカソード側の内部電極の内部電極に偏っていた. 内部電極が不連続になっている部分では, $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ イオンが電位差のない外層部の領域(c)に突出していることがわかった.

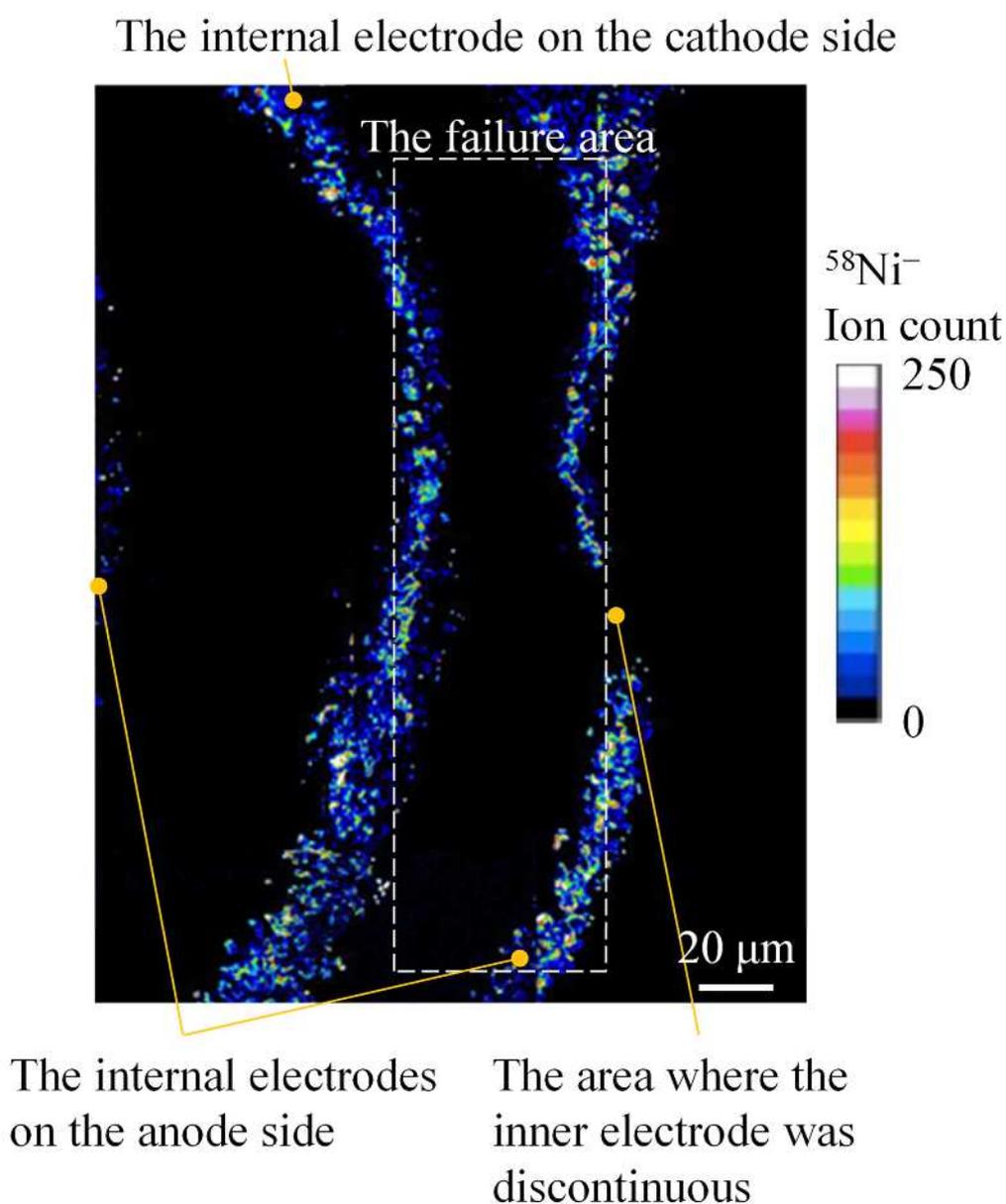
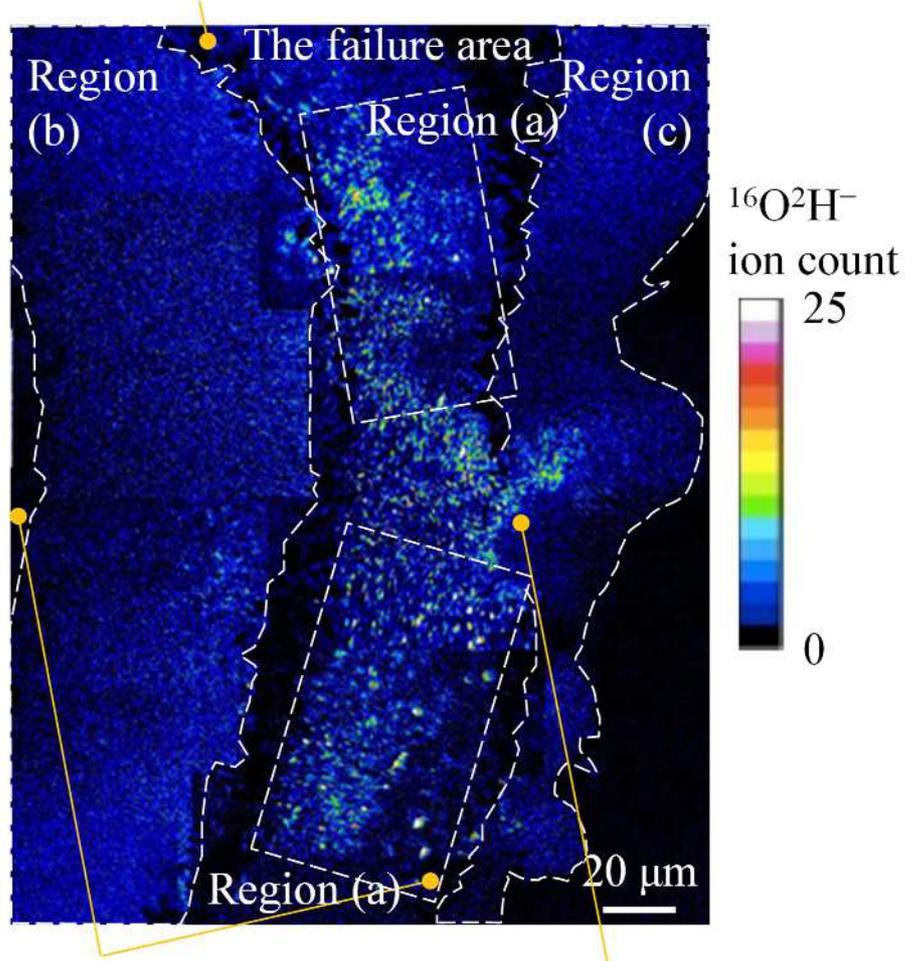


Fig. 4-4 故障箇所付近の Nano-SIMS 分析による $^{58}\text{Ni}^-$ イオン観察像.
Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

The internal electrode on the cathode side



The internal electrodes
on the anode side

The area where the
inner electrode was
discontinuous

Fig. 4-5 故障箇所付近の Nano-SIMS 分析による $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ イオン観察像.

Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

Fig. 4-5 の結果は、一見すると、 $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ イオンが故障箇所から検出されたことから、漏れ電流の増加原因は、水素イオン H^+ ではなく、 OH^- であると考えられる。しかし、今回、一次イオンビームとして $^{133}\text{Cs}^+$ を用いたため、負の二次イオン $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ として検出されたという分析の前提条件を考慮する必要がある。つまり、誘電体中の水素の電荷が正なのか、負なのか、慎重に考えなければならない。

これまで、 BaTiO_3 系誘電体における水素について、多くの研究で調査・議論されてきた。

これらの議論に一石を投じるため、本章までの結果を踏まえ、2章で推定した、下記 1)~3)の HAST における MLCC 漏れ電流増加原因のうち、2), 3)に関する考察を行い、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、および漏れ電流増加メカニズムについて述べる。

- 1) 水蒸気はアノード側とカソード側の端子電極を透過し、誘電体層と内部電極の界面や内部電極の空隙部を通過し、容量領域まで到達する。(MLCC の端子電極の厚みが極端に薄い場合に限る。)
- 2) 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。
- 3) 一方、カソード側の内部電極と誘電体層の界面は、水素イオン H^+ ではなく OH^- が生成すると考えられるが、カソード側での故障箇所は見られないことから、 OH^- は漏れ電流増加に寄与しないと推定する。

Fig. 4-6 は、 BaTiO_3 系誘電体への重水素の浸入モデルである。本図(a)に示すように、大量の水蒸気が HAST の槽内に存在し、MLCC はその水蒸気に曝されている。今回の MLCC はモデル試料であるため、端子電極が薄く、水蒸気はアノード側とカソード側の端子電極を透過し、両側の端子電極から延ばされた内部電極と誘電体の界面を通過し、容量領域(b), (c)に到達すると推定される。

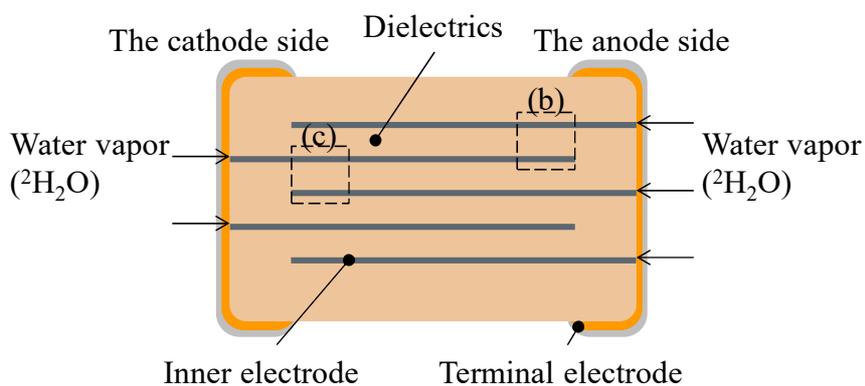
アノード側の端子電極に近い容量領域(b)では、本図(b)のように、水蒸気がアノード側の内部電極と誘電体の界面で電気分解することで、 $^2\text{H}^+$ が発生すると推定される。 $^2\text{H}^+$ はイオン半径が小さく、正の電荷を持っているため、カソード側の内部電極に引き寄せられる。つまり、重水素イオン $^2\text{H}^+$ は、誘電体中をイオンマイグレーションすると考えられる。実際、故障箇所は、Fig. 3-10 に示したとおりアノードの端子電極側であり、故障箇所の $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ イオンは、Fig. 4-5 のとおりカソード側の内部電極に偏っている。また、2章にて、水蒸気がアノード側から MLCC 内部に浸入した場合、漏れ電流が増加した。上記の推定は実験結果と一致しており、確度が高いと考える。なお、重水素イオンが Fig. 4-5 の内側電極の不連続な部分から噴き出している理由は、内部電極が不連続であるため、電界が弱く、重水素イオンはカソード側に引き寄せられにくくなったためと推定する。

一方、カソード側の端子電極に近い容量領域(c)では、本図(c)のように、水蒸気がカソード側の内部電極と誘電体の界面で電気分解することで、 $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ が発生すると推定される。この場合、 $^{16}\text{O}^2\text{H}^-$ は負の電荷を持っているため、誘電体中をイオンマイグレーションし、アノード側の内部電極に引き寄せられ、漏れ電流の増加を引き起こすと推定される。しかし、実際の結果は、先ほど述べたように、故障箇所はアノードの端子電極側であり、故障箇所の重水素イオンはカソード側の内部電極に偏っており、本推定は実験結果と一致しない。また、2

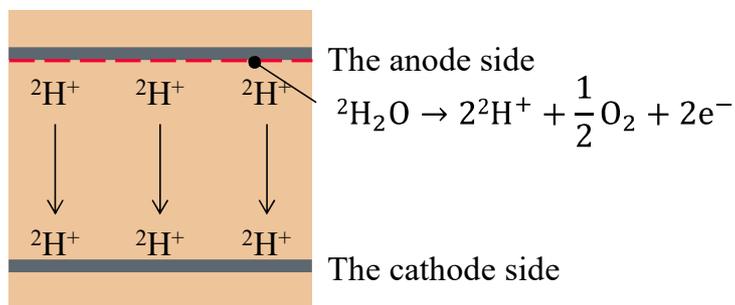
章にて、水蒸気がカソード側から MLCC 内部に浸入した場合は、漏れ電流の増加は見られなかった。このことから、容量領域(c)において漏れ電流の増加はないと言え、誘電体への $^{16}\text{O}^2\text{H}$ 侵入の可能性は低いと考えられる。

したがって、誘電体中の重水素は正の電荷と考えられるため、重水素イオン $^2\text{H}^+$ は誘電体中をイオンマイグレーションする可能性がある。このことから、重水素 $^2\text{H}^+$ のイオンマイグレーションが漏れ電流を引き起こしたと推定する。

(a)



(b)



(c)

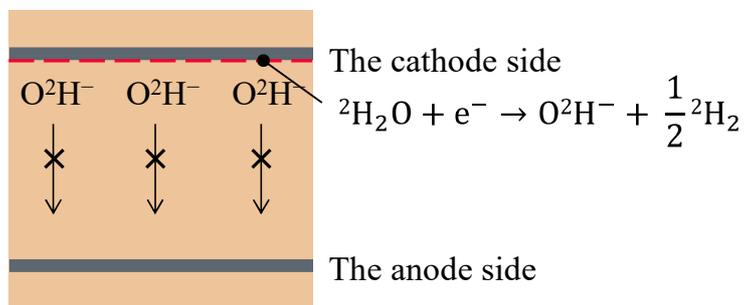


Fig. 4-6 BaTiO₃系誘電体への重水素の浸入モデル.

(a) 全体の模式図, (b) アノード側の反応の模式図, (c) カソード側の反応の模式図.

Copyright ([2021 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

また、誘電体格子中での重水素の位置に関し、岩崎らは、ドナー電子が豊富な場合 $[H'_0 + V'_0]^+$ 複合欠陥が生成するのに対し、酸素空孔やアクセプターなどで電荷が補償されている場合、つまりドナーが少ない場合は、 $[H'_0 + V'_0]^+$ 複合欠陥の可能性は低く、水素は格子間に存在すると報告している^{4,5}。本研究で用いた誘電体は、アクセプターとドナーを添加しており、電荷が補償されていると考えられるため、誘電体格子中での重水素の位置は格子間であると推定する。そして、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^{4,5}、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する。

なお、Fig. 4-5 における領域(a)の故障箇所では、 2H イオンが多く検出されたため、漏れ電流が増加したと考えるが、本図内の領域(b)では、 2H イオンが少なかったため、漏れ電流に影響を及ぼさなかったと推定する。

4-4 結論

本章では、本研究の目的の二つ目である、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 2H_2O を用いた HAST と、同位体水素 2H を検出する SIMS 分析を活用し、漏れ電流が増加した箇所（故障箇所）を詳細に観察した。

結果、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、誘電体への水素イオン浸入を確認できた。

そして、本章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について推定したところ、誘電体中の重水素 $^2H^+$ 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。これが漏れ電流増加原因の一つ目と推定した。また、誘電体格子中での重水素は格子間に存在すると推定され、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^{4,5}、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。

以上を踏まえ、下記 1)~3) の推定確度を向上することができた。

- 1) 水蒸気はアノード側とカソード側の端子電極を透過し、誘電体層と内部電極の界面や内部電極の空隙部を通過し、容量領域まで到達する。（MLCC の端子電極の厚みが極端に薄い場合に限る。）
- 2) 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する。
- 3) 誘電体素子に浸入した水素イオン H^+ は、カソード側の内部電極に引き寄せられるように、 $BaTiO_3$ 格子間をイオンマイグレーションする。そして、格子間サイトの水素イ

オン H^+ はドナーとして作用し、誘電体中の電子濃度を増加させる。結果、漏れ電流の増加は、水素イオン H^+ のイオンマイグレーションと電子濃度の増加によって引き起こされる。

4-5 第4章の参考文献

1. Waser, R. Solubility of Hydrogen Defects in Doped and Undoped $BaTiO_3$. *J.Am.Ceram.Soc.* **71**, 58-63 (1988).
2. Waser, R. Diffusion of Hydrogen Defects in $BaTiO_3$ Ceramics and $SrTiO_3$ Single Crystals. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, 1223-1230 (1986).
3. Su, C.Y., Pithan, C., Hennings, D.F. and Waser, R. Proton defects in $BaTiO_3$: New aspects regarding the re-oxidation of dielectric materials fired in reducing atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 3007-3017 (2013).
4. Iwazaki, Y., Morito, K., Suzuki, T., Kishi, H. and Tsuneyuki, S. Effects of Hydrogen on Electronic Structure of $BaTiO_3$. *Ferroelectrics* **355**, 108-112 (2007).
5. Iwazaki, Y., Suzuki, T. and Tsuneyuki, S. Negatively charged hydrogen at oxygen-vacancy sites in $BaTiO_3$: Density-functional calculation. *J.Appl.Phys.* **108**, 083705 (2010).
6. Ito, T. U., Higemoto, W., Matsuda, T. D., Koda, A. and Shimomura, K. Shallow donor level associated with hydrogen impurities in undoped $BaTiO_3$. *Appl.Phys.Lett.* **103**, 042905 (2013).
7. Morito, K., Suzuki, T., Mizuno, Y., Sakaguchi, I. Ohashi, N. and Haneda, H. Influence of Hydrogen Atoms on Electrical Properties of BST Thin Film Capacitors. *Key Eng. Mater.* **388**, 167-170 (2008).
8. Morito, K. and Sasajima, Y. INFLUENCE OF HYDROGEN ON ELECTRICAL PROPERTIES OF $Pt/(Ba,Sr)TiO_3/Pt$ THIN FILM CAPACITORS. *Integrated Ferroelectrics* **86**, 3-12 (2006).
9. Saito, Y., Oguni, T., Nakamura, T., Nada, K., Sano, H., Hashiguchi, M. and Sakaguchi, I. Hydrogen infiltration into $BaTiO_3$ -based dielectrics for multi-layer ceramic capacitors under highly accelerated temperature and humidity stress test. *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, SFFC02 (2021).

第 5 章 BaTiO₃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

第5章 BaTiO₃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

5-1 本章の背景および目的

前章において、HAST における MLCC の漏れ電流増加原因は、水蒸気の浸入によって生じるクラックや、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ではなく、誘電体への水素イオン浸入であることを明らかにし、更に水素イオンマイグレーションの可能性を示すことができた。また、漏れ電流の増加は、水素イオン H⁺のマイグレーションと電子濃度の増加によって引き起こされると推定し、メカニズムの推定確度を向上できた。

一方で、誘電体中の水素の電荷については、水蒸気浸入方向によって漏れ電流の増加が異なること、故障位置がアノード側であること、故障箇所において重水素がカソードの内部電極に偏っていたという結果より、正の電荷であると推定したものの、本推定に関し、より確度を向上させる必要があると考える。

また、漏れ電流の増加原因と考えられる水素イオン H⁺のマイグレーションは、濃度勾配による拡散、あるいは電界によるドリフトと考えられるが、まだ解明されておらず、これらを調査する必要があると考える。

そこで、本章では、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 BaTiO₃ 系誘電体材料中の水素イオンの電荷 (²H⁺, 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本研究の三つ目の目的として、BaTiO₃ 系誘電体材料において、トレーサーとなる重水素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。

なお、このような先行研究の事例は見られず、本研究が初めての取組みであると考え。本章で得られた成果は、下記の論文で発表されており、本章の参考文献 1 に該当する。本章は参考文献 1 をもとに構成されている。

- ・ Saito, Y., Nakamura, T., Nada, K., Sano, H. and Sakaguchi, I. Hydrogen migration in BaTiO₃-based dielectrics under high humidity and electric field bias. *Appl. Phys. Express* **15**, 021002 (2022).

5-2 実験方法

モデル試料の模式図、および SEM 像を Fig. 5-1 に示す。試料のセラミックプレートは、1 mol BaTiO₃ + 0.02 mol Dy₂O₃ + 0.01 mol MgO + 0.005 mol MnO + 0.01 mol SiO₂ の誘電体組成を焼結することにより作製した。試料サイズは、L 寸 4.0 mm × W 寸 4.0 mm × T 寸 0.3 mm とした。そして、厚さ 250 nm、直径 1.5 mm の Ni スパッタ膜を、このプレートの上下面の中

心に成膜した。

このセラミックスプレートの密度は 5.96 g/cm^3 であることから, BaTiO_3 の理論密度 6.02 g/cm^3 に対する相対密度は 99.0%であった。また, 誘電体の粒径は $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であった。

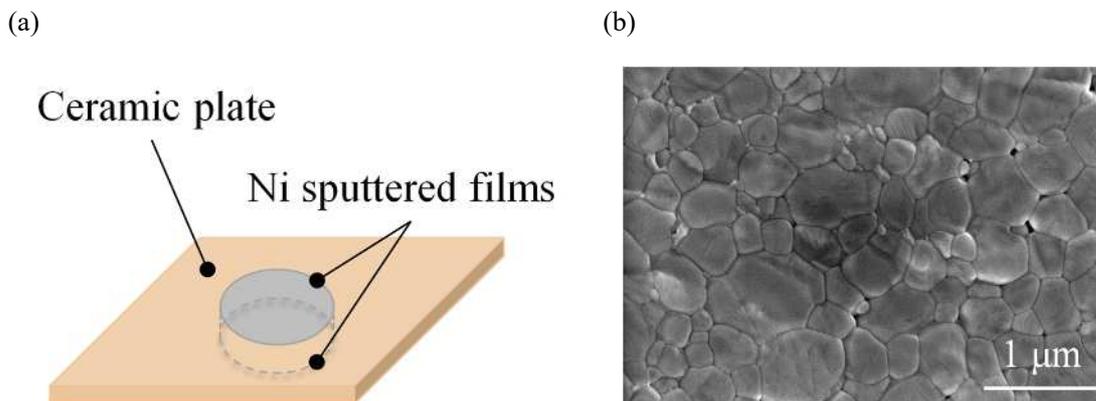


Fig. 5-1 (a) モデル試料の模式図, (b) SEM 像.

Copyright ([2022 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

実験装置の概略図を Fig. 5-2 に示す。装置は, 炉, 温度制御装置, 電圧印加装置, 電圧導入端子装置, 重水バブラー, 配管で構成されている。サンプルは電圧導入端子装置の端子の間に挟み, 炉内に置いた。飽和重水蒸気は, 20°C で $^2\text{H}_2\text{O}$ バブラーを通して, 100 ccm の空気を通過させることによって炉内に導入した。次に, 試料が目標温度になるように炉の温度を上げた。目標温度に到達した後, 電圧が試料に印可され, その温度と電圧で 1 時間保持した。1 時間後, 電圧印加を停止し, 試料を炉から取出し, 急冷した。もし徐冷した場合, 重水素が徐冷中に移動する可能性があり, マイグレーションへの電界と温度の影響を正確に把握できないと考える。ここでは, これらを防ぐために, 急冷を行った。保持温度は $125 \sim 175^\circ\text{C}$ とした。印加電圧は, 電圧印加装置の最大電圧が 1000 V であるため, $0 \sim 1000 \text{ V}$ とし, その結果, 誘電体の電界強度は $0 \sim 3.3 \text{ kV/mm}$ となった。

試験後試料を用いて, 電界を受けたアノード側のスパッタ電極の中心下の誘電体, またスパッタ電極を形成していない箇所の誘電体を SIMS による Depth 分析によって, 重水素のマイグレーションへの電界や温度の影響を調査した。

使用した SIMS 装置は, 物質・材料研究機構 (NIMS: National Institute for Materials Science) の機能性材料研究拠点 電気・電子機能分野 セラミックス表面・界面グループの二次イオン質量分析計 (AMETEK, Inc - CAMECA IMS-4f) である。

一次イオンビームは, ^2H をより効果的に検出するために, 加速電圧 10 kV , ビーム電流 10 nA の $^{133}\text{Cs}^+$ を使用し, 直径約 $25 \sim 30 \mu\text{m}$ のスポットを試料表面に集束させた。そして, 一次イオンビームは, 平坦なクレーターを形成するために, 照射中に $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ の領域でラスタースキャンされた。

スパッタリングされた二次イオンは、光学系の絞りのために直径 50 μm のコントラストアパーチャーを通過し、クレータエッジ効果の影響を最小にするために直径 30~40 μm のフィールドアパーチャーを用いて、中心領域から収集された。

なお、 ^2H の二次イオン強度は非常に小さいため、Entrance スリット、Energy スリット、Exit スリットを使用せず、いずれも全開とした。

^1H , ^2H , ^{48}Ti の負の二次イオンは電子増倍管 (EM) にて各 3 秒で計測した。 ^2H -イオン濃度はイオン注入法による標準試料から決定した相対感度係数 (RSF) を用い、 ^2H と $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^-$ の二次イオン強度比から算出した。

なお、試料表面は、第 3 章と同じように、SIMS 分析における帯電を抑えるために、厚さ 30 nm の金を真空蒸着し、電荷補償として垂直入射電子銃を使用した。また、サンプルチャンバー内の真空度を高真空に保つために、液体窒素によるコールドトラップを使用した。

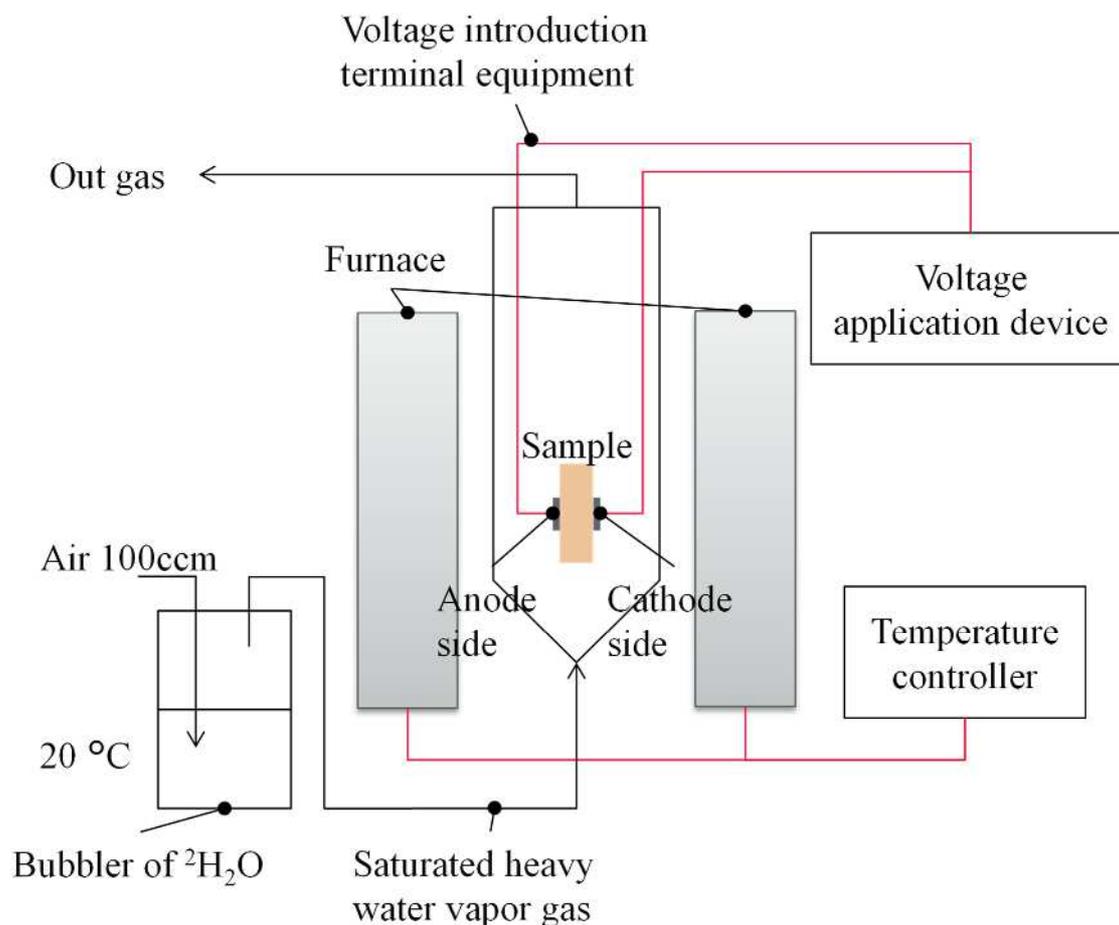


Fig. 5-2 実験装置の概略図.

Copyright ([2022 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

5-3 結果および考察

始めに、電界を受けたアノード側のスパッタ電極の中心下の誘電体の測定結果として、150 °C での重水素イオンマイグレーションへの電界強度の影響を Fig. 5-3 に示す。Ni スパッタ電極は 0.25 μm の深さまで存在し、それ以降は誘電体である。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 Ni スパッタ電極側へマイグレーションし、その距離が長くなることがわかった。本結果より、誘電体中の重水素が ²H⁺ であることは明らかである。

これまでに、水蒸気がアノード側の Ni スパッタ電極と誘電体の界面に浸入すると、式(5-1)に示すような電解が起こり、²H⁺ が誘電体中をイオンマイグレーションし、カソード側の Ni スパッタ電極に引き付けられたと推定した。本結果は、この推定を支持する結果である。

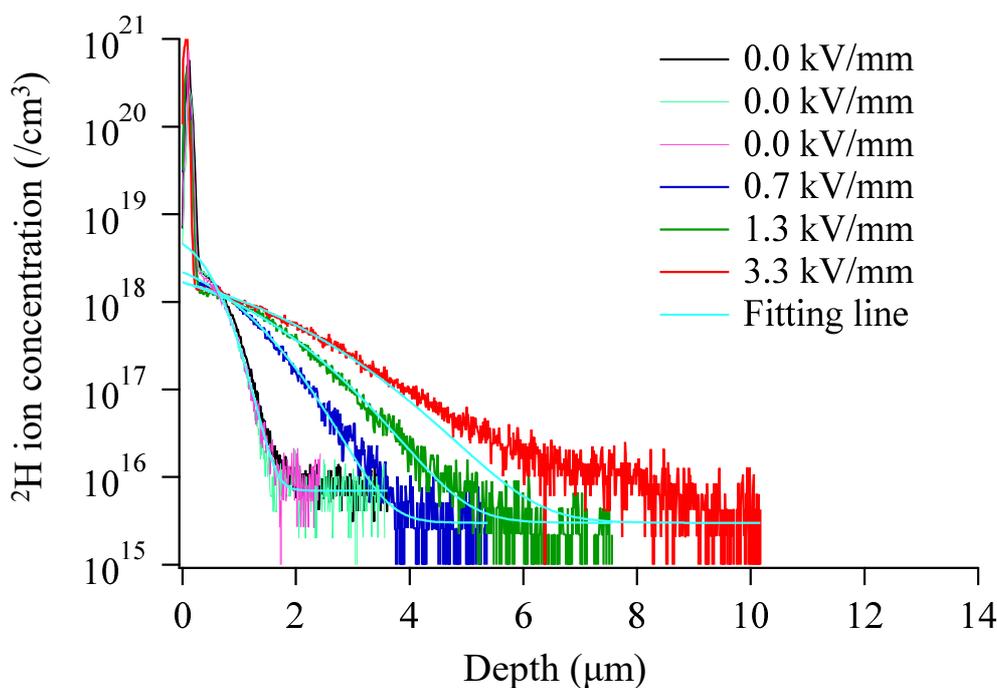
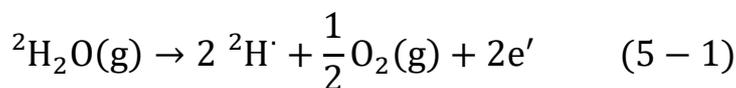


Fig. 5-3 150 °C での重水素イオンマイグレーションへの電界強度の影響。

Copyright ([2022 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

電界強度 0.0 kV/mm の結果は測定日を変え、3 回測定した結果である。このような結果から標準偏差 σ を算出し、これをもとにバラツキ $\pm 2\sigma$ を導出した。これについては本章の後半で述べる。

また、電界強度 0.0 kV/mm のバックグラウンドは他と比較し、やや高い。これは、モデル試料を追加観察した結果、Fig. 5-4 のように、数 μm² の中に 200nm 程度のポアが存在し、

これらの内部構造がバックグラウンドを上げた可能性があるかと推定する。

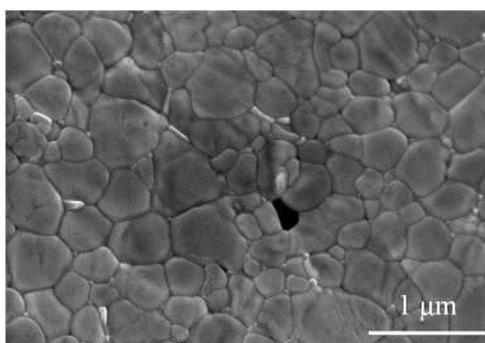


Fig. 5-4 モデル試料の SEM 像 (追加観察の結果)。

電界強度 3.3 kV/mm における重水素イオンマイグレーションへの温度の影響を Fig. 5-5 に示す。高温になるほど、マイグレーション距離が長くなることがわかった。これは、界面で発生する ^2H イオンが、より高い温度で誘電体中をイオンマイグレーションする傾向があることを意味する。Ni スパッタ電極と誘電体の間の界面付近 (深さ $0.25\ \mu\text{m}$) の ^2H イオン濃度は、温度 $125\ ^\circ\text{C}$ が最も低く、 $150\ ^\circ\text{C}$ 及び $175\ ^\circ\text{C}$ と大きくなるに従い、 ^2H イオン濃度も上昇した。これは、炉内に流入する $^2\text{H}_2\text{O}$ 飽和蒸気の量が、 $20\ ^\circ\text{C}$ のバブラーに対して飽和蒸気量 $17.3\ \text{g}/\text{m}^3$ が一定であったため、温度が高いほど $^2\text{H}_2\text{O}$ 電解が増加し、より多くの ^2H イオンが生成したと推定する。

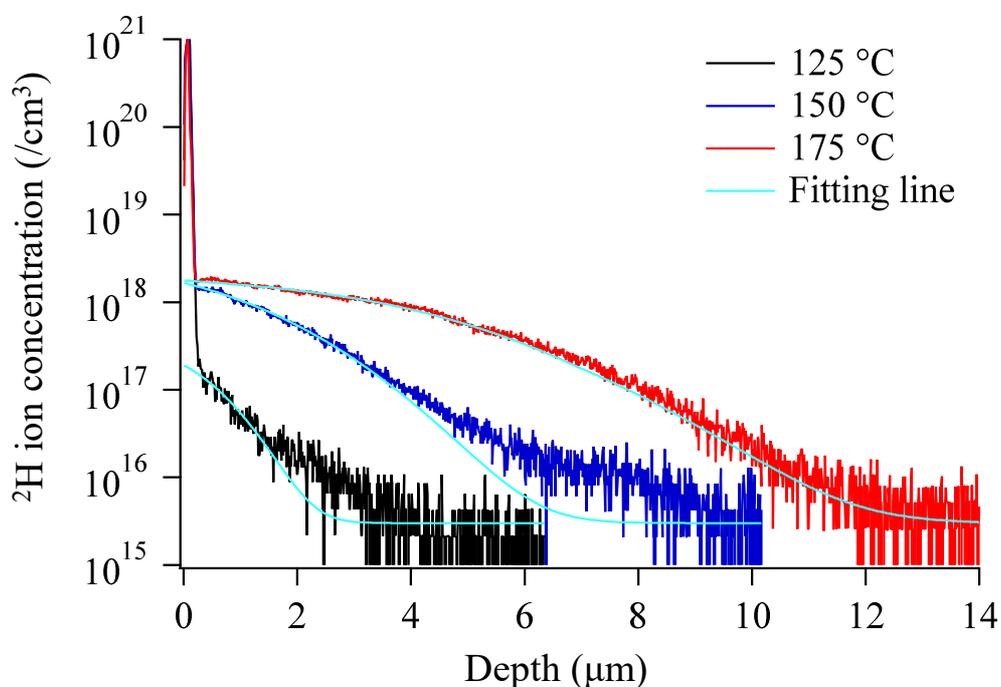


Fig. 5-5 電界強度 3.3 kV/mm における重水素イオンマイグレーションへの温度の影響。
Copyright ([2022 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

スパッタ電極を形成していない箇所の誘電体における測定結果として、重水素イオン拡散への温度の影響（電界なし）を Fig. 5-6 に示す。高温になるほど、拡散距離が長くなることがわかった。

また、誘電体最表面の²H イオン濃度は、温度 125 °C が最も低く、150 °C 及び 175 °C と大きくなるに従い、²H イオン濃度も上昇した。これは Fig. 5-5 と同じ傾向である。

ただ、Fig. 5-6 は電界を印可していないため、メカニズムは Fig. 5-5 と異なり、²H₂O 飽和蒸気が誘電体最表面に触れ、BaTiO₃ の酸素もしくは酸素空孔と交換し、²H イオンが BaTiO₃ 格子に浸入し、濃度勾配によって拡散する。これは高温になるほど、顕著になると推定する。

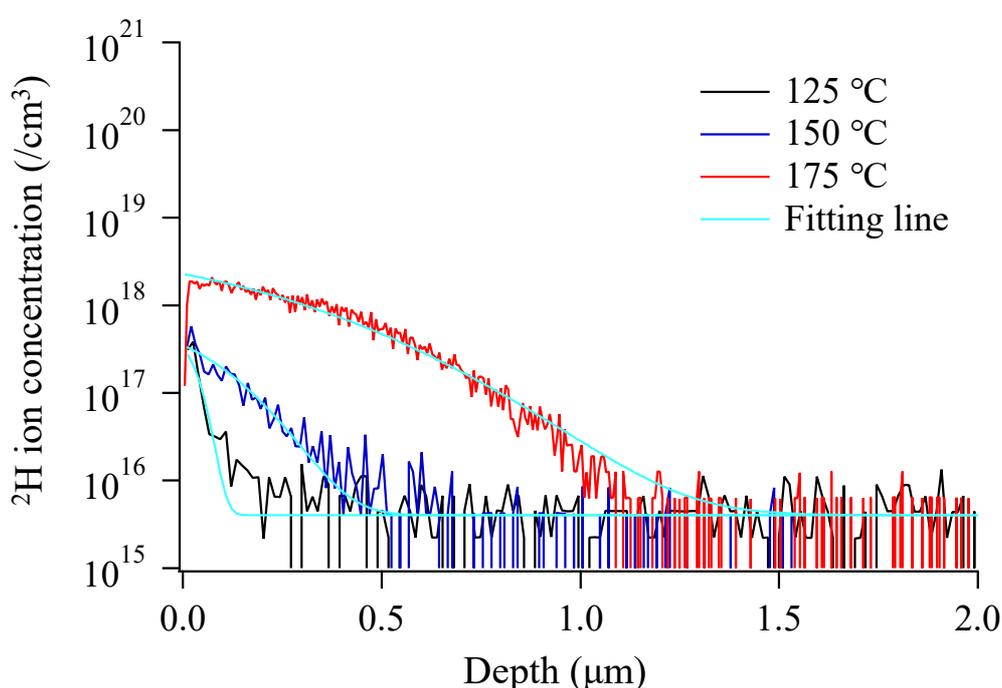


Fig. 5-6 重水素イオン拡散への温度の影響（電界なし）。

次に、重水素イオンマイグレーションへの濃度勾配による拡散と電界によるドリフトの影響について検討した。これは Figs. 5-3, 5-5, 5-6 における Fitting line の解析である。

一般に、拡散係数 D が一定の場合、非定常状態における濃度勾配による拡散は、下式に示すように、フィックの第 2 法則に従う^{2,3}。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (5-2)$$

ここで、 x は深さ、 t は時間、 $C(x, t)$ は時間 t における表面からの深さ x の重水素濃度、 D

は拡散係数である。

しかし、重水素イオンは、Fig. 5-3 に示すように電界の影響を受けるため、拡散と電界によるドリフトの両方を考慮する必要がある。この場合、上式の拡散方程式は、下式に示すように、ドリフト速度 v を含むように変更できる⁴。ここで、ドリフト速度は、移動度 μ と電界強度 E の積であると考える。

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial t} + v \frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_{(x,t)}}{\partial x^2} \quad (5-3)$$

$$v = \mu E \quad (5-4)$$

そこで、拡散係数とドリフト速度を求めるために、Figs. 5-3, 5-5, 5-6 の結果を、式(5-3)の解析解である式(5-5)を用いて最小二乗法でフィッティングした。なお、式(5-5)は、サンプル表面の重水素濃度が、無限の距離であっても一定かつ有限であると仮定した解析解である⁵。

$$C_{(x,t)} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{vx}{2D}\right) \left[\exp\left(-\frac{vx}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{v\sqrt{t}}{2\sqrt{D}}\right) + \exp\left(\frac{vx}{2D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{v\sqrt{t}}{2\sqrt{D}}\right) \right] (C_s - C_0) + C_0 \quad (5-5)$$

ここで μ は重水素の移動度、 v は重水素のドリフト速度、 t は $^2\text{H}_2\text{O}$ アニール時間、 C_s は表面濃度、 C_0 はバックグラウンド濃度、および erfc は誤差関数である。その他の変数は、これまで述べた通りである。Fitting line は Figs. 5-3, 5-5, 5-6 のとおりであり、各実験におけるフィッティングパラメーターは Tables 5-1, 5-2 のとおりである。

Table 5-1 Figs. 5-3, 5-5 におけるフィッティングパラメーター
(電界を受けたアノード側のスパッタ電極の中心下の誘電体の結果).

Copyright ([2022 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

Temperature (°C)	Electric field strength E (kV/mm)	Diffusion coefficient D (cm ² /s)	Drift velocity v (cm/s)	Mobility μ (cm ² /Vs)	Surface concentration C_s (/cm ³)	Background concentration C_0 (/cm ³)
125	3.3	3.3×10^{-8}	9.2×10^{-13}	2.7×10^{-17}	1.5×10^{17}	3.0×10^{15}
150	0.0	1.7×10^{-8}	0.0	0.0	3.1×10^{18}	6.0×10^{15}
	0.7	3.8×10^{-8}	2.1×10^{-12}	3.1×10^{-16}	1.9×10^{18}	3.0×10^{15}
	1.3	5.7×10^{-8}	4.1×10^{-12}	3.1×10^{-16}	1.4×10^{18}	3.0×10^{15}
	3.3	6.7×10^{-8}	1.1×10^{-11}	3.4×10^{-16}	1.6×10^{18}	3.0×10^{15}
175	3.3	1.0×10^{-7}	6.2×10^{-11}	1.9×10^{-15}	1.6×10^{18}	3.0×10^{15}

Table 5-2 Fig. 5-6 におけるフィッティングパラメーター
(スパッタ電極を形成していない箇所の誘電体の結果).

Temperature (°C)	Electric field strength E (kV/mm)	Diffusion coefficient D (cm ² /s)	Drift velocity v (cm/s)	Mobility μ (cm ² /Vs)	Surface concentration C_s (/cm ³)	Background concentration C_0 (/cm ³)
125	0.0	1.2×10^{-9}	0.0	0.0	1.4×10^{17}	4.0×10^{15}
150	0.0	5.9×10^{-9}	0.0	0.0	5.4×10^{17}	4.0×10^{15}
175	0.0	1.6×10^{-8}	0.0	0.0	2.1×10^{18}	4.0×10^{15}

150 °C での重水素イオン拡散係数とドリフト速度に及ぼす電界強度の影響を Figs. 5-7(a), (b)に、電界強度 3.3 kV/mm 及び電界なしにおける重水素イオンの拡散係数とドリフト速度に対する温度の影響を Figs. 5-8(a), (b)に示す. Fig. 5-8(a)における Non electric field は Table 5-2 のデータを、それ以外は Table 5-1 のデータをプロットした. 図内のエラーバーは上記で述べたバラツキ $\pm 2\sigma$ である. これに関し、拡散係数は $\pm 1.0 \sim 12.8\%$ 、ドリフト速度は $\pm 6.1 \sim 17.4\%$ である.

Figs. 5-7(a), (b)より、電界強度の増加に伴い、150 °C における ²H イオンの拡散係数は増加し、飽和傾向にあることが分かった. また、本温度における ²H イオンドリフト速度は電界強度に比例し、²H イオン移動度は式(5-4)より $3.1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ となることがわかった.

また、Figs. 5-8(a), (b)から、電界を印可することで、各温度における ²H イオンの拡散係数は増加することが分かった. また、²H イオンのドリフト速度は、温度上昇とともに増加し、先程と同様に、125~175 °C における ²H イオンの移動度を式(5-4)によって見積ると、 $2.4 \times 10^{-17} \sim 1.9 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ とわかった.

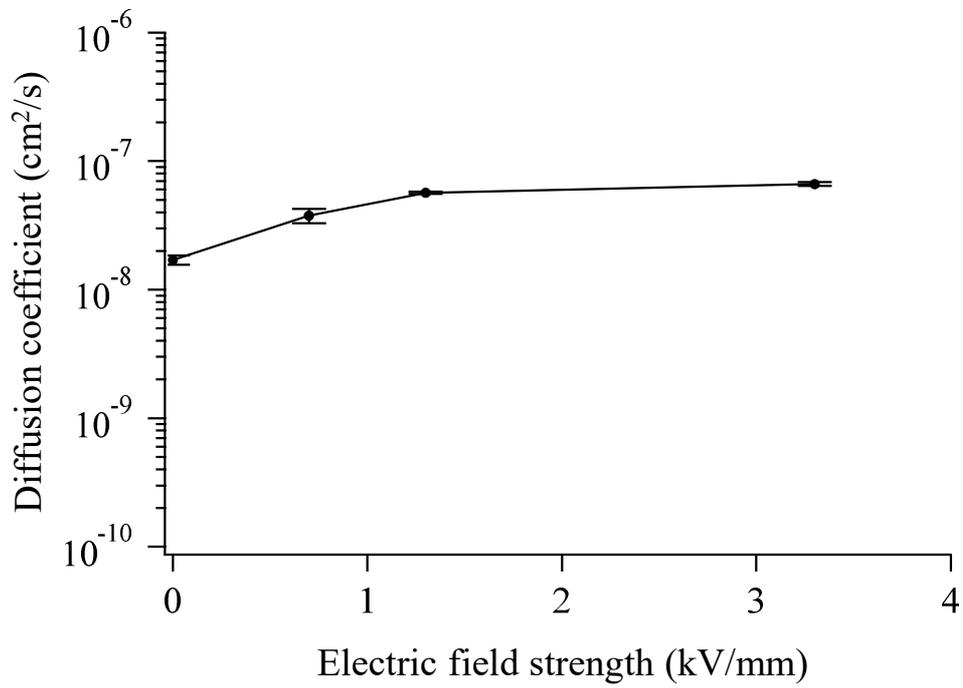
まず、Fig. 5-7(a)の電界強度 0.0 kV/mm, 及び Fig. 5-8(a)の電界なし (Non electric field) 時の 150 °C における拡散係数について考察する. 本研究における拡散係数は, アノード側のスパッタ電極の中心下の誘電体では $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, スパッタ電極を形成していない箇所の誘電体では $6.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった. このように拡散係数が異なる理由は, スパッタ電極の有無により水蒸気接触や触媒効果などが影響したためと推定する.

先行研究において, 拡散係数は $^2\text{H}_2\text{O}$ または $^1\text{H}_2\text{O}$ 雰囲気中でのアニールによって明らかにされている. R. Waser らは, 焼結後 BaTiO_3 セラミックス (Ba/Ti 比 = 1.02) を $^2\text{H}_2\text{O}$ 加湿 O_2 雰囲気中で 900 °C, 2 時間アニールした後, 熱脱離分光法によって分析し, 拡散係数を $2.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ と推定している⁶. また, K. D. Kreuer らは, 450 °C, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.5 \text{ MPa}$ のオートクレーブ中で一晩処理した $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ を用いて, このセラミックスのインピーダンスを 200 °C 以上で測定することにより, 200 °C における $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Sc}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ の拡散係数が $4.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ であることを報告している⁷.

本研究における電界強度 0.0 kV/mm 及び電界なし時の 150 °C における拡散係数の値は先行研究と異なるが, これは材料組成, 粒径, アニール温度, $^2\text{H}_2\text{O}$ 分圧の違いによるものと推定する.

次に, 電界負荷時による ^2H イオンの拡散係数やドリフト速度の増加, 移動度について述べる. これらは先行研究の事例がなく, 本研究にて新たに明らかになったと考える. 拡散係数は, 式(5-3)~(5-5)より電界の影響を受けないと考えられるが, Figs. 5-7(a), 5-8(a)を見ると拡散係数の電界依存性が明らかになり, 式と結果が一致しない. 一方, ドリフト速度は, 式(5-4), (5-5)より電界の影響を受けると考えられ, これは Fig. 5-7(b)の結果と一致する. 拡散係数の電界依存性については, 本章の後半で考察する.

(a)



(b)

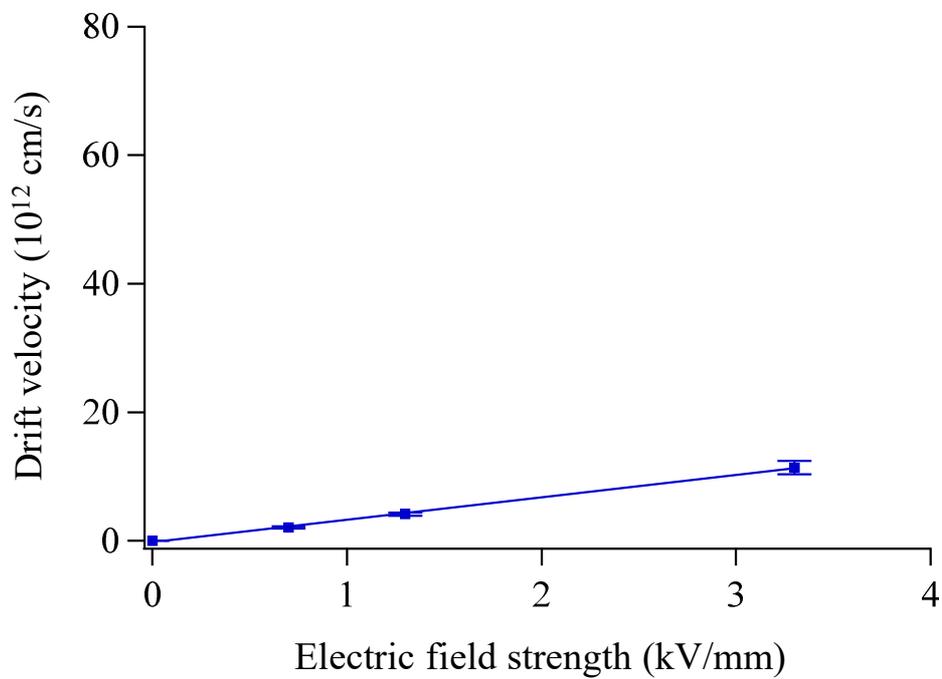
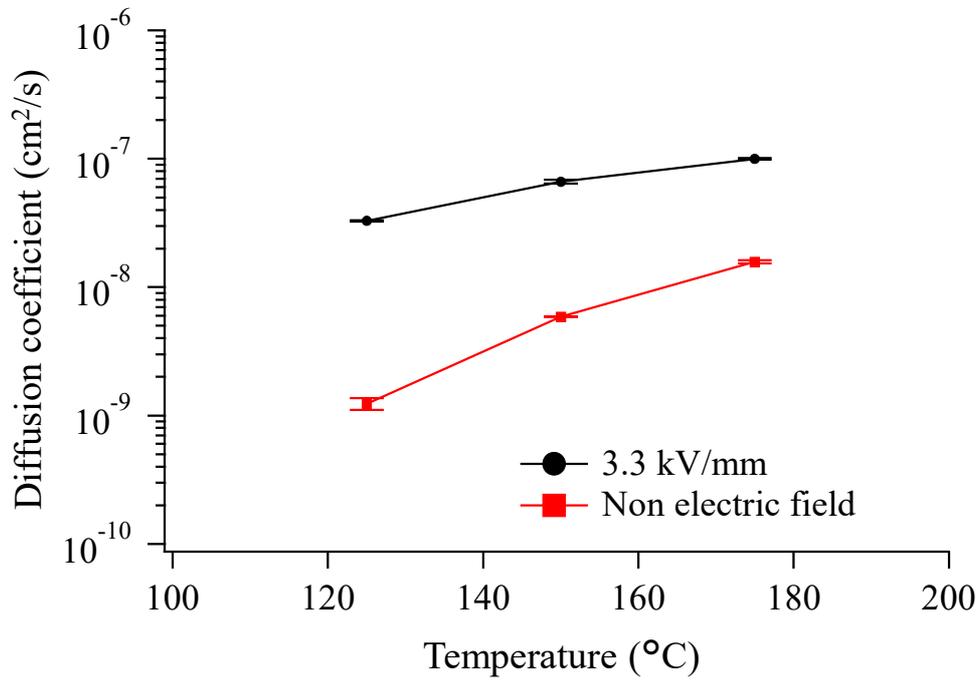


Fig. 5-7 150 °C での重水素イオン拡散係数とドリフト速度に及ぼす電界強度の影響.

(a) 拡散係数について, (b) ドリフト速度について.

Copyright ([2022 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

(a)



(b)

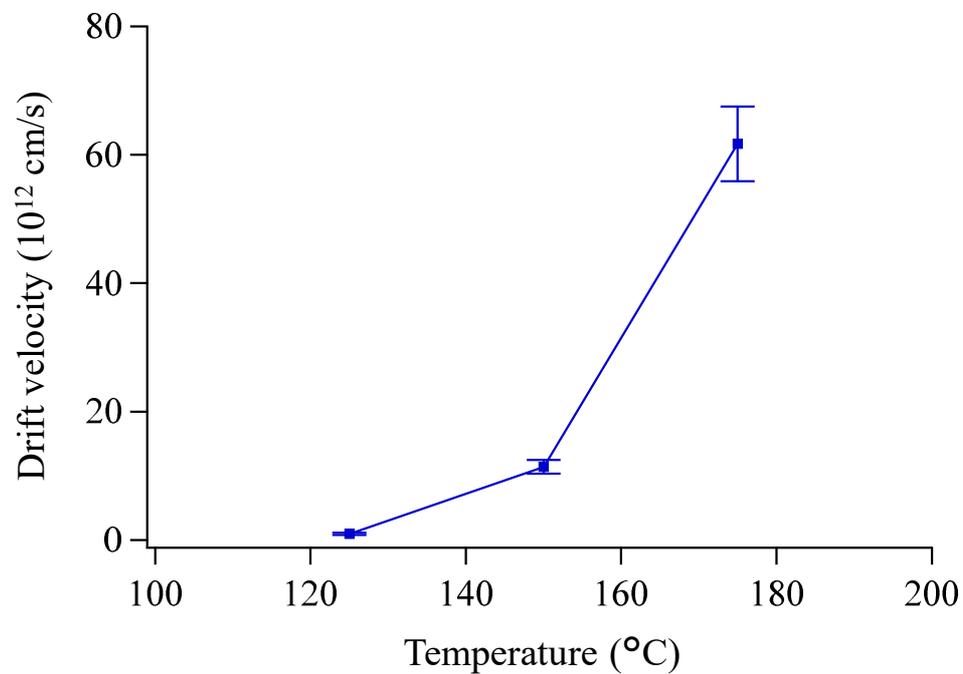


Fig. 5-8 (a) 電界強度 3.3 kV/mm 及び電界なしにおける重水素イオンの拡散係数に対する温度の影響, (b) 電界強度 3.3 kV/mm における重水素イオンのドリフト速度に対する温度の影響. Copyright ([2022 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

Fig. 5-8(a)の結果を踏まえ、活性化エネルギーについて議論する。拡散係数 D は下式に示すように定義される⁶。ここで、 D_0 は頻度因子、 E_a は活性化エネルギー、 R はガス定数、 T は温度である。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5-6)$$

電界強度 3.3 kV/mm 及び電界なし時の重水素イオン拡散係数におけるアレニウスプロットを Fig. 5-9 に示す。活性化エネルギーは、式(5-6)に従いアレニウスプロットによって、電界強度 3.3 kV/mm では 0.34 eV、電界なしでは 0.78 eV と見積もられた。図内の±は活性化エネルギーのバラツキ±2σ である。

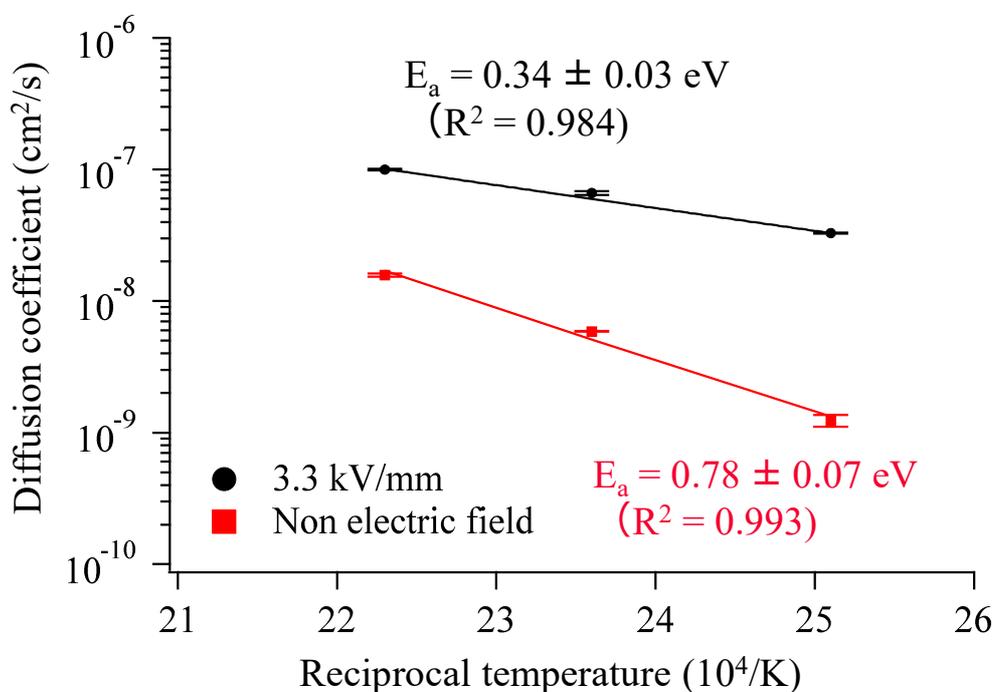
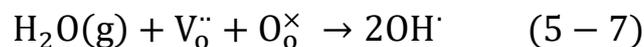


Fig. 5-9 電界強度 3.3 kV/mm 及び電界なし時の重水素イオン拡散係数におけるアレニウスプロット。 Copyright ([2022 of publication]) The Japan Society of Applied Physics.

本結果より、誘電体中の重水素イオンマイグレーションについて、以下に述べる。一般的に、ペロブスカイト構造における水素拡散は加湿雰囲気での熱処理によって調べられており、下式に示すように、大気中の H_2O はペロブスカイト構造の酸素空孔と反応すると推測されている⁸。この反応は、結晶構造中の酸素との結合を変化させながら、格子間を拡散する水素イオン H^+ を生成する。



R. Waser らは、上記で述べた方法によって、焼結後 BaTiO₃ セラミックス (Ba/Ti 比 = 1.02) を ²H₂O 加湿 O₂ の雰囲気中で 900°C, 2 時間アニールした後、熱脱離分光法によって分析し、活性化エネルギーが 1.5 eV であることを報告している⁶。K. D. Kreuer らの研究によれば、450 °C, pH₂O = 3.5 MPa のオートクレーブ中で一晩処理した Ba(Ti_{0.95}Sc_{0.05}) O_{3-δ} を用いて、このセラミックスのインピーダンスを 200 °C 以上で測定することにより、プロトン拡散性の活性化エネルギーが 0.55~0.73 eV であることを報告している⁷。更に、C. Y. Su らは、Y-アクセプタドープした (Ba, Ca) (Ti, Zr)O₃ セラミックスを加湿 N₂ と O₂ (疑似空気) の雰囲気中で 1000 °C, 2 時間アニールし、インピーダンスを 180 °C 以上で測定することにより、重水素によるイオン伝導の活性化エネルギーが 0.75 eV~0.78 eV であることを報告している⁹。

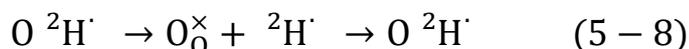
本結果において、電界なし時の活性化エネルギーは 0.78 eV であり、これは先行研究で報告された範囲内の値である。

しかし、本研究で得られた電界強度 3.3 kV/mm における活性化エネルギーは 0.34 eV であり、125~175 °C の低温にもかかわらず、先行研究で観察された値に比べて極めて低い。本研究は、先行研究と異なり、電界の存在下で行われたことから、活性化エネルギーの低下は電界によって生じたと言える。活性化エネルギーを増加させることで、MLCC の信頼性を改善できると考えられる。

Fig. 5-7(a)にて、拡散係数の電界依存性に関し、数式と結果が一致しないことを述べた。これは、キュリー点以上の高温下で電界が BaTiO₃ 系誘電体に印可されたことを考慮すると、キュリー点以上の温度では強誘電体は常誘電体になり、自発分極といった配向分極は消滅するが、イオン分極と電子分極のみとなる。そして、Ti イオン、O イオン、Ba イオン等 (以下、Ti イオン等) が電界印可によって中央より変位し (イオン分極が生じ)、結晶構造が変化する。つまり、電界による結晶構造の変化が拡散係数の電界依存性を引き起こしたと推定する。

これを踏まえ、誘電体中の重水素イオンマイグレーションメカニズムを、下記 1)~4) および Figs. 5-10, 5-11 のように推定する。なお Fig. 5-11 の模式図は、メカニズムを分かりやすくするために、酸素空孔の存在や微量添加元素の固溶を省略し、BaTiO₃ と ²H⁺ のみを記載した。

- 1) Fig. 5-10 に示すように、キュリー点以上では強誘電体から常誘電体に変化する¹⁰。つまり、配向分極が消失し、イオン分極と電子分極のみとなる。
- 2) 電界が印可されていない状況では Ti イオン等の変位がなく、Fig. 5-11(a) に示すように、重水素イオン ²H⁺ は酸素サイトの酸素と結合し、結合を変化させ、格子間サイトを拡散する。(これは、先行研究で提案されている拡散メカニズムである。)



- 3) 電界が試料に印可され始めると、式(5-1), Fig. 5-11(b) に示すように、重水素イオン ²H⁺ が電界によってアノードの電極と誘電体の界面で発生する。重水素イオン ²H⁺ のマイ

グレーションメカニズムは上記2)の拡散メカニズムと基本的に類似しているが、電界が BaTiO₃ 系誘電体材料に印加されることで、Ti イオン等が変位し、格子間の間隔を増加させるため、重水素イオン ²H⁺ の拡散とマイグレーションが促進する。

- 4) 電界強度が更に増加すると、Fig. 5-11(c)に示すように、Ti イオン等の変位も更に増え、格子間の間隔が更に大きくなるため、重水素イオン ²H⁺ の拡散とマイグレーションが更に促進する。Fig. 5-7(a)において、電界強度が大きくなると、拡散係数が飽和傾向にある理由は、Ti イオン等の変位も飽和するためである。

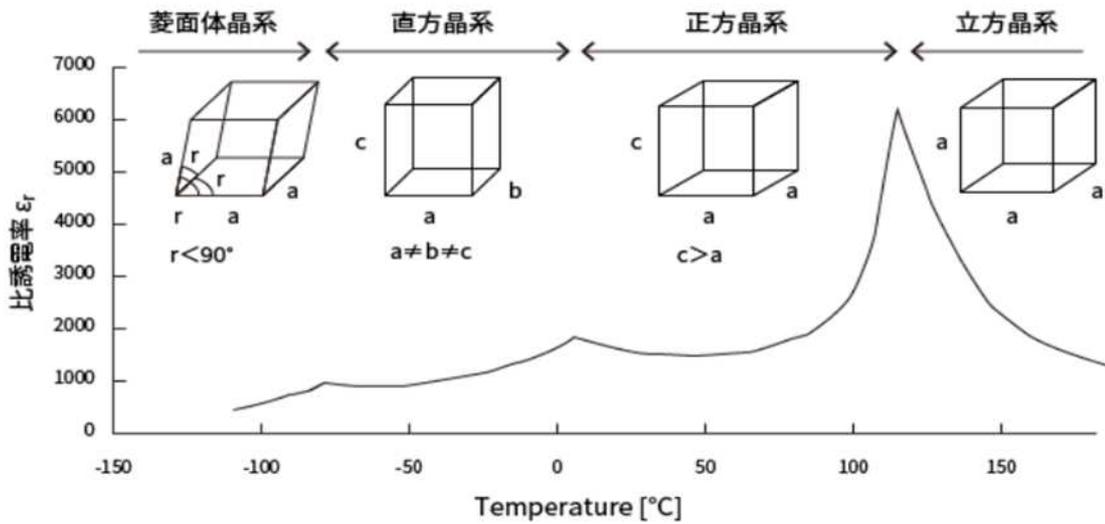


Fig. 5-10 各温度における結晶構造と比誘電率の温度依存性¹⁰

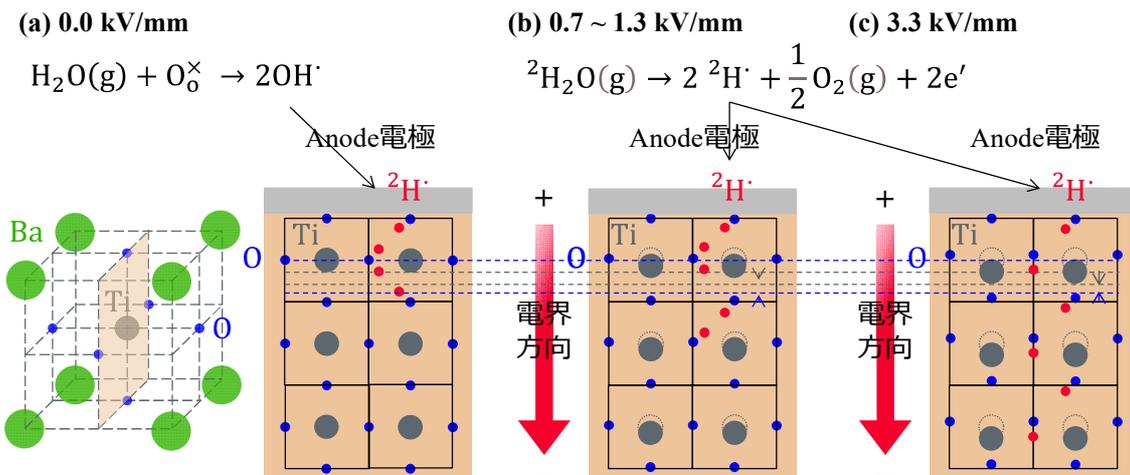


Fig. 5-11 誘電体中の重水素イオンマイグレーションメカニズム。

- (a) 電界強度 0.0 kV/mm, (b) 電界強度 0.7~1.3 kV/mm, (c) 電界強度 3.3 kV/mm.

5-4 結論

本章では、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 BaTiO₃ 系誘電体材料中の水素イオンの電荷 ($^2\text{H}^+$, $^2\text{H}^-$) 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本研究の三つ目の目的として、BaTiO₃ 系誘電体材料において、トレーサーとなる重水素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。

結果、誘電体中の重水素イオンマイグレーションの距離は、電界と温度の増加に伴い、増加したことから、誘電体中の重水素イオンは $^2\text{H}^+$ として存在することを明らかにした。得られた結果より、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) を明らかにできた。

本研究で得られた電界強度 3.3 kV/mm における活性化エネルギーは 0.34 eV であり、125~175 °C の低温にもかかわらず、電界なし時の値および先行研究で観察された値に比べて極めて低い。本研究は、先行研究と異なり、電界の存在下で行われたことから、活性化エネルギーの低下は電界によって生じたと言える。活性化エネルギーを増加させることで、MLCC の信頼性を改善できると考えられる。

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 BaTiO₃ 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。

5-5 第5章の参考文献

1. Saito, Y., Nakamura, T., Nada, K., Sano, H. and Sakaguchi, I. Hydrogen migration in BaTiO₃-based dielectrics under high humidity and electric field bias. *Appl. Phys. Express* **15**, 021002 (2022).
2. Fujikawa, S. Kotaityuunokakusan (Diffusion in Solids). *Maruzen (in Japanese)* p.35 (2012).
3. Sakaguchi, I., Watanabe, K., Ohgaki, T., Nakagawa, T., Hishita, S., Adachi, Y., Ohashi, N. and Haneda., H. Ion implantation and diffusion behavior of silver in zinc oxide. *J.J.Ceram.Soc.* **118**, 217-219(2010).
4. Fujikawa, S. Kotaityuunokakusan (Diffusion in Solids). *Maruzen (in Japanese)* p.188 (2012).
5. Saito, D. and Hoshi, K. Iryukakusanhoteishiki no kaiseikikai (1). *Kaihatsu Dobokukenyujo Geppo (in Japanese)* **533**, 13-19 (1997).
6. Waser, R. Diffusion of Hydrogen Defects in BaTiO₃ Ceramics and SrTiO₃ Single Crystals. *Ber.*

Bunsenges. Phy. Chem. **90**, 1223-1230 (1986).

7. Kreuer, K. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics* **125**, 285-302 (1999).
8. Kreuer, K. D., Schijnherr, E. and Maier, J. Proton and oxygen diffusion in BaCeO₃ based compounds: A combined thermal gravimetric analysis. *Solid State Ionics* **70/71**, 278-284 (1994).
9. Su, C. Y., Pithan, C., Hennings, D.F., and Waser, R. Proton defects in BaTiO₃: New aspects regarding the re-oxidation of dielectric materials fired in reducing atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 3007-3013(2013).
10. 村田製作所編. セラミックコンデンサの基礎と応用 -エレクトロニクス産業を支える. (オーム社, 2003)

第 6 章 総括

第 6 章 総括

6-1 本研究の総括

本研究では、HAST における MLCC 漏れ電流の増加メカニズムを推定するために、MLCC 内部への水蒸気の浸入を明らかにすることを一つ目の目的とし、次に、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（以下、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二つ目の目的とした。また、二つ目の目的にて、その可能性が示された場合、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 BaTiO₃ 系誘電体材料中の水素イオンの電荷 ($^2\text{H}^+$, $^2\text{H}^-$) 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三つ目の目的とし、研究を進めた。

第 2 章では、HAST における MLCC の漏れ電流増加原因を調査した。結果、水蒸気の浸入が漏れ電流の増加を引き起こすことが明らかになった。また、漏れ電流が増加する初期段階において、クラックなどの構造欠陥や、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が漏れ電流増加原因である可能性は低いと推定した。

この漏れ電流の増加は、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、HAST における漏れ電流の増加原因は、酸素空孔のマイグレーションによるものではないと推定した。

特に、アノード側の水蒸気が MLCC 内部に浸入しやすくと、漏れ電流が増加したことから、HAST における MLCC の漏れ電流増加原因は、下記に示すように誘電体への水素イオン H⁺ 浸入と推定した。

- 1) 水蒸気はアノード側とカソード側の端子電極を透過し、誘電体層と内部電極の界面や内部電極の空隙部を通過し、容量領域まで到達する。（MLCC の端子電極の厚みが極端に薄い場合に限る。）
- 2) H₂O 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。
- 3) 一方、カソード側の内部電極と誘電体層の界面は、水素イオン H⁺ ではなく OH⁻ が生成すると考えられるが、カソード側での故障箇所は見られないことから、OH⁻ は漏れ電流増加に寄与しないと推定する。

第3章では、本研究の一つ目の目的である、MLCC 内部への水蒸気浸入を明らかにするために、重水 $^2\text{H}_2\text{O}$ トレーサーとした高加速温湿度ストレス試験を行い、MLCC の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 SIMS 分析することで、水蒸気の痕跡 ^2H の存在を調査した。

結果、 ^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。

これは、MLCC 内部への水蒸気浸入を明らかにできたと言える。また、水蒸気の痕跡が故障箇所付近（漏れ電流が増加した箇所付近）から検出されたことから、水蒸気浸入と漏れ電流増加に関わりがあると考えた。

第4章では、本研究の二つ目の目的である、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、同位体水素 ^2H を検出する SIMS 分析を活用し、漏れ電流が増加した箇所（故障箇所）を詳細に観察した。

結果、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、誘電体への水素イオン浸入を確認できた。

そして、本章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について推定したところ、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。これが漏れ電流増加原因の一つ目と推定した。また、誘電体格子中での重水素は格子間に存在すると推定され、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^{1,2}、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。

以上を踏まえ、下記 1)~3) の推定確度を向上することができた。

- 1) 水蒸気はアノード側とカソード側の端子電極を透過し、誘電体層と内部電極の界面や内部電極の空隙部を通過し、容量領域まで到達する。（MLCC の端子電極の厚みが極端に薄い場合に限る。）
- 2) 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する。
- 3) 誘電体素子に浸入した水素イオン H^+ は、カソード側の内部電極に引き寄せられるように、 BaTiO_3 格子間をイオンマイグレーションする。そして、格子間サイトの水素イオン H^+ はドナーとして作用し、誘電体中の電子濃度を増加させる。結果、漏れ電流の増加は、水素イオン H^+ のイオンマイグレーションと電子濃度の増加によって引き起こされる。

第5章では、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BaTiO₃系誘電体材料中の水素イオンの電荷 (${}^2\text{H}^+$, ${}^2\text{H}^-$) 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本研究の三つ目の目的として、BaTiO₃系誘電体材料において、トレーサーとなる重水素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。

結果、誘電体中の重水素イオンマイグレーションの距離は、電界と温度の増加に伴い、増加したことから、誘電体中の重水素イオンは ${}^2\text{H}^+$ として存在することを明らかにした。得られた結果より、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) を明らかにできた。

本研究で得られた電界強度 3.3 kV/mm における活性化エネルギーは 0.34 eV であり、125~175 °C の低温にもかかわらず、電界なし時の値および先行研究で観察された値に比べて極めて低い。本研究は、先行研究と異なり、電界の存在下で行われたことから、活性化エネルギーの低下は電界によって生じたと言える。活性化エネルギーを増加させることで、MLCCの信頼性を改善できると考えられる。

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BaTiO₃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掘し、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、持続可能な世界、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。

6-2 今後の展望

本研究の知見をもとに、高温・高湿・電界における電氣的信頼性に優れた電子部品を創出するためには、水素イオンマイグレーションに関する拡散係数、移動度、活性化エネルギー、頻度因子をコントロールしたBaTiO₃系誘電体材料を創り出すことが、今後の方向性になる。BaTiO₃系以外にも有用なペロブスカイト型誘電体セラミックスがあり⁵、広くペロブスカイト型誘電体を調査したい。

また、水素イオンマイグレーションをより促進するために、電界印可が一つのポイントになることから、本研究の知見は、燃料電池分野にも応用できると考える。

6-3 本章の参考文献

1. Iwazaki, Y., Morito, K., Suzuki, T., Kishi, H. and Tsuneyuki, S. Effects of Hydrogen on Electronic Structure of BaTiO₃. *Ferroelectrics* **355**, 108-112 (2007).
2. Iwazaki, Y., Suzuki, T. and Tsuneyuki, S. Negatively charged hydrogen at oxygen-vacancy sites in BaTiO₃: Density-functional calculation. *J.Appl.Phys.* **108**, 083705 (2010).
3. Waser, R. Diffusion of Hydrogen Defects in BaTiO₃ Ceramics and SrTiO₃ Single Crystals. *Ber. Bunsenges. Phy. Chem.* **90**, 1223-1230 (1986).
4. Su, C. Y., Pithan, C., Hennings, D.F., and Waser, R. Proton defects in BaTiO₃: New aspects regarding the re-oxidation of dielectric materials fired in reducing atmospheres. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 3007-3013(2013).
5. Kreuer, K. Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides. *Solid State Ionics* **125**, 285-302 (1999).

謝辞

本論文をまとめるにあたり、多くの方々のお力添え、有意義な議論やご指導をいただき、今日を迎えることができました。ここに皆様に厚く御礼申し上げます。

このような機会を与えてくださるとともに、貴重なご意見とご教示をいただきました、北海道大学 大学院理学研究院 坂本尚義教授、永井隆哉教授、川崎教行准教授、北海道大学 創成研究機構 研究部 坂本直哉助教に、深く感謝申し上げます。皆様のご意見を受け、自身でより深く考察するきっかけとなり、論文の完成度を高めることができました。本研究以外の案件ではございますが、坂本尚義教授、坂本直哉助教と一緒に、短期集中で成果を出すことを経験させていただき、楽しく過ごすことができました。

多くのご助言とご教示をいただきました、京都大学 大学院理学研究科 伊藤正一准教授に深く感謝申し上げます。初期評価におきまして、議論が進められたことを嬉しく存じます。

そして、長年にわたり、終始温かい激励と多大なご指導をいただきました、物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 電気・電子機能分野 セラミックス表面・界面グループ グループリーダー 坂口勲博士に心より感謝申し上げます。また、終始丁寧なご指導をいただきました、物質・材料研究機構 プロジェクト研究員 橋口未奈子博士（現 名古屋大学 環境科学研究科 助教）に心より感謝申し上げます。お二人のご指導なくしては、本研究を進めることができず、先生方との貴重な議論は大変興味深く、研究を楽しめることができました。今でも、連日粘り強く取り組んだこと、成果が得られたこと、それを目の当たりにした瞬間を鮮明に思い出します。

さらに、本研究の機会、多くの激励とご指導をいただきました、株式会社村田製作所 佐野晴信執行役員、灘研一部長、中村友幸担当部長、内藤正浩シニアマネージャー、大國聡巳シニアマネージャー、池田潤シニアマネージャー、川崎健一シニアマネージャー、内田和久マネージャー、伴紗津希さんに、深く感謝申し上げます。モノや結果を見ながら、何が起きているのか、次どうするかといった有益な議論ができ、研究を進めることができました。

本研究を進めるにあたり、ご協力やご支援をいただきながら、ここにお名前を記すことができなかった皆様に、感謝申し上げます。

最後に、この世に生を授け育ててくれた父と母、また、私を支えてくれた妻 智美、長女 希美、長男 啓太に心から感謝します。

2023年3月23日