Bi₂O₃ を拡散した BaTiO₃BL コンデンサの粒界構造

山本浩貴・舟窪 浩・篠崎和夫・水谷惟恭

東京工業大学無機材料工学科, 152東京都目黒区大岡山 2-12-1

Grain Boundary Structure of Bi₂O₃-Diffused BaTiO₃ BL Capacitor

Hiroki YAMAMOTO, Hiroshi FUNAKUBO, Kazuo SHINOZAKI and Nobuyasu MIZUTANI

Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152

[Received May 6, 1992; Accepted July 8, 1992]

The grain boundary structure of semiconductive BaTiO₃ and Bi₂O₃-diffused BaTiO₃ BL capacitor was studied using XRD, EDS, SEM, and AEM. Without SiO₂, Ba₆Ti₁₇O₄₀ (B6T17) phase was detected in the semiconductive BaTiO₃ sample, and Ba₄Ti₁₃O₃₀ (B4T13) and BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBIT) phases were found in the BL capacitor sample. On addition of SiO₂, B6T17 and Ba₂TiSi₂O₈ were found at the grain boundaries of the semiconductor, and B6T17, BTS, BBIT in the BL capacitor were found at the grain boundary. The dihedral angle seen in the semiconductive sample was about 20°, but after the Bi₂O₃ was diffused, it changed to 0°. So it is suggested that the liquid phase containing bismuth has a very low viscosity compared with that of the liquid phase without bismuth, and it is easy to make microstructure of BL capacitor when bismuth oxide diffuses.

Key-words: BaTiO₃, BL capacitor, Grain boundary, Liquid-phase sintering, Bi₂O₃

1. 緒 言

現在、電子回路素子の小型化が進む中で、コンデンサ材料に対しても小型化の要求が高まってきている。セラミックコンデンサ材料は、①BaTiO₃, SrTiO₃ 系半導体コンデンサと、②鉛系複合ペロブスカイト型積層コンデンサの二つの方向を歩んできた。BL コンデンサは、上記①に属するセラミックコンデンサで、BaTiO₃ 及び SrTiO₃ 系半導体の粒界部に CuO, Bi₂O₃, PbO などの金属酸化物を拡散させ、粒界部を絶縁化して得られる¹⁾。また、この BL コンデンサは、②の鉛系複合ペロブスカイト型積層コンデンサに比べ、機械的な強度が強く、耐電圧が高いなどの長所がある²⁾。このように、BL コンデンサは粒界の性質を積極的に応用した製品であるので、粒界部分の微構造に関するいくつかの研究例がある。しかし、実用上の観点から³⁾、SrTiO₃ 系のセラミックスに関しては多数の報告例があるが^{4)~10)}、BaTiO₃ 系では、PTCR セラミックスの粒界構造^{11),12)}のほかは、BL コンデンサ材料に関しては、これまで系統だった研究例がない。本研究では、Bi₂O₃ を粒界の絶縁化のために用いた BaTiO₃ 系の BL コンデンサを作製し、走査型電子顕微鏡 (SEM) や粉末 X 線回折 (XRD) を用いて粒界相を同定し、更に分析電子顕微鏡 (AEM) や SEM を用いて各粒界相の存在状態を観察することによ

り、微構造の生成過程を考察した。更に、焼結助剤として利用される SiO₂ の微構造に及ぼす効果についても検討した。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

表 1 に作製した試料の組成及び性質を示す。各試料とも液相生成を容易にし、粒成長を促進するために Ti/Ba=1.004 となるように原料を秤量した。また La³⁺ をドーブして半導体化した。原料には BaCO₃, TiO₂, LaCl₃·8H₂O, SiO₂ を用い、17時間、ZrO₂ ボールでボールミル混合した。乾燥後、PVA を加えて 0.7 t/cm² で成形、脱脂した後、95%N₂+5%H₂ の還元雰囲気中で 1450°C、2 時間焼成して半導性の BaTiO₃ セラミックスを得た。これらの試料のうち、SiO₂ の無添加試料を BT, SiO₂ 1 mol% の添加の試料を S-BT と呼ぶことにする。

更に得られた BT, S-BT のペレットの両面に Bi₂O₃ ペースト (Bi₂O₃ 粉末+PVB+フタル酸 n-ブチル) を塗布し、乾燥後、1200°C、2 時間空気中で熱処理して BL コンデンサを得た。BT、及び S-BT から得られた BL コンデンサ試料をそれぞれ BT-B、及び S-BT-B と呼ぶことにする。

2.2 急冷試料の作製

S-BT-B 試料の急冷は、縦型のシリコン炉中に Bi₂O₃ ペーストを塗布した S-BT 試料を白金箔に包み、更に白金線で吊し、この白金線を電流により溶断することにより試料を水中に落下させた。

2.3 微構造の解析

粒界相の組成及び分布の解析には、EDS の点分析及び反射電子像観察法を用いた。EDS 分析において、試料上に残ったコンタミネーションの大きさから、空間分解能は約 0.2 μm であると推定した。加速電圧は 20 kV、ロード

Table 1. The composition of samples and obtained electrical properties.

sample	composition	diffusion species	electrical property
BT	Ba:Ti=1:1.004	—	semiconductor
BT-B	Ba:Ti=1:1.004	Bi ₂ O ₃	BL capacitor
S-BT	Ba:Ti=1:1.004+1mol%SiO ₂	—	semiconductor
S-BT-B	Ba:Ti=1:1.004+1mol%SiO ₂	Bi ₂ O ₃	BL capacitor

カレントは500 μA で、分析時間は100秒とした。このとき、トップピークは約7000カウントであった。反射電子像観察では、試料の凹凸が組成像に及ぼす影響を考慮して、鏡面研磨面を、エッチングしないで観察した。

また、分析電子顕微鏡用の試料は、ペレット中央部を切出し、厚さ約300 μm まで鏡面に研磨した後、 Ar^+ イオンを用いてイオンシニングして試料とした。

XRDの解析は、試料中に存在する粒界相が BaTiO_3 に比べ非常に少量であるのでSampling Timeを5秒とし、S/N比を向上させて精密な測定を行った。なお、試料は、SEMとの対応関係を見るため、粉碎せず、ペレットの断面の研磨面について測定した。

3. 結果及び考察

3.1 粒界相の同定

図1に各試料の反射電子像の組成像及びEDSスペクトルを、図2にXRDパターンを示す。図1の写真中の番号で示した点から得られたEDSのスペクトルが、それぞれ同じ番号で示してある。以下、図1, 2を比較しながら各試料中に存在する粒界相を同定した。また同定した粒界相のうちAEMで検出された粒界相に関しても述べる。

(a) SiO_2 無添加半導性チタン酸バリウム (BT)

反射電子像、及びEDS分析から、BaとTiからなる粒界相が存在していた(写真中番号:2)。参考のために BaTiO_3 の結晶粒内からのEDSスペクトルも併せて示す(写真中番号:1)。EDS分析において、 $\text{Ti K}\alpha$ 及び $\text{Ti K}\beta$

Fig. 1. Backscattered electron images of various barium titanate ceramics and EDS spectra of grain boundary phases in each sample.
 BT: Semiconducting BaTiO_3 ($\text{Ti}/\text{Ba}=1.004$),
 BT-B: BaTiO_3 BL capacitor (Bi_2O_3 diffused, $\text{Ti}/\text{Ba}=1.004$),
 S-BT: Semiconducting BaTiO_3 ($\text{Ti}/\text{Ba}=1.004+1 \text{ mol}\% \text{SiO}_2$),
 S-BT-B: BaTiO_3 BL capacitor (Bi_2O_3 diffused, $\text{Ti}/\text{Ba}=1.004+1 \text{ mol}\% \text{SiO}_2$).

Fig. 2. XRD patterns of each sample.

△: Ba₆Ti₁₇O₄₀, □: Ba₄Ti₁₃O₃₀, ○: Ba₂TiSi₂O₈, ●: BaBi₄Ti₄O₁₅.

のピークが Ba L α , 及び Ba L β と重なっているため, 定量に適していない. そこで 5~6 keV に見られる Ba L γ などの Ba のみの蛍光 X 線のピーク強度により相対的な Ba 量から組成を推定する. 二つのスペクトルを比較すると, 粒界相のそれらのピークの方が小さい. したがって粒界相は, EDS の空間分解能を考慮しても BaTiO₃ の結晶粒に比べ Ti リッチな相と推定される. これと XRD パターン (図 2-BT) から, この相は Ba₆Ti₁₇O₄₀ (B6T17) と同定され¹³⁾, これまでの半導性 BaTiO₃ の粒界相の同定結果と一致した^{11),12)}. 更にこの単斜晶結晶である B6T17 相の他, 図 3 に透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を示すように格子定数が $a=14\text{\AA}$, $b=17\text{\AA}$, $c=9\text{\AA}$ の斜方晶結晶の [001] 入射時の電子線解折のパターンが得られた. これは, B6T17 相より若干 Ti リッチな Ba₄Ti₁₃O₃₀ (B4T13) と同定できた¹⁴⁾. これまでの同定では, この相の組成が B6T17 相と非常に近いことから EDS の分析精度では判別できず, またその存在量が少ないことから XRD では検出されにくかったが, わずかに B4T13 相も粒界相として存在していることが分かった. また電子線回折像の (100) 方向に見られるストリークは, 格子像中にみられる周期性のない積層欠陥を反映したものと考えられる¹⁵⁾.

(b) SiO₂ 無添加チタン酸バリウム BL コンデンサ (BT-B)

図 1 より, 粒界相は Ba·Ti を含む相 (写真中番号: 3)

Fig. 3. Electron diffraction image and lattice fringe image of Ba₄Ti₁₃O₃₀ (B4T13) showed in BT sample.

と Bi を含む高コントラストの相 (写真中番号: 4) の 2 相からなっている. この Bi を含む相は, 図 2 より BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBIT) 相と同定できる¹⁶⁾. この化合物は, Bi 層状化合物の一つとして知られており^{17)~20)}, $T_c=385^\circ\text{C}$ を持つ強誘電体である^{18),20)}. BBIT 相の格子像, 及び電子線回折像を図 4 に示す. コントラストの低い Ba·Ti の相は, 図 2 より B6T17 ではなく, B4T13 と同定できる¹⁴⁾.

(C) SiO₂ 添加半導性チタン酸バリウム (S-BT)

粒界には, Ba·Ti からなる粒界相 (写真中番号: 5) とそれよりやや高コントラストの粒界相 (写真中番号: 6) が存在した. この粒界相を更に高倍で観察したところ共晶組織²¹⁾を形成していることが分かった. 前者の相は B6T17 であり, 後者は Si を含有しており, Ba₂TiSi₂O₈ (BTS) と同定できる²²⁾. この二つの粒界相の明視野像と電子線回折像を図 5 に示す. 電子線回折像, 及び EDS による組成分析から, 図 5 の写真中番号 1 の相は B6T17, 写真中番号 2 の相は BTS 相である. この明視野像からもこの 2 相の共存の様子が分かる. また, B6T17 相の電子線回折像中のストリークから, この試料中の B6T17 相も BT 試料中でみられた B4T13 相と同様に積層欠陥が存在

Fig. 4. Electron diffraction image and lattice fringe image of BaBi₄Ti₄O₁₅ (BBIT) showed in BT-B sample.

Fig. 5. Bright field image and electron diffraction images of 1: Ba₂TiSi₂O₈ (BTS), 2: Ba₆Ti₁₇O₄₀ (B6T17) showed in S-BT sample.

することが分かった。

(d) SiO_2 添加チタン酸バリウム BL コンデンサ (S-BT-B)

粒界相は、 $\text{Ba}\cdot\text{Ti}$ 相 (写真中番号: 7), $\text{Ba}\cdot\text{Ti}\cdot\text{Si}$ 相 (写真中番号: 8), $\text{Ba}\cdot\text{Ti}\cdot\text{Bi}$ 相 (写真中番号: 9) の三相であり、これらの相は図 2 よりそれぞれ B6T17, BTS 及び BBIT である。

3.2 粒界構造の変化

SiO_2 の有無や、 Bi_2O_3 の拡散による粒界構造及び微構造の変化について図 6 に示した概略図をもとにして述べる。

3.2.1 SiO_2 の添加の効果

存在した粒界相は、 SiO_2 無添加試料 (BT 試料) では B6T17 相及び B4T13 相であったが、 SiO_2 の添加により (S-BT 試料), Si を含む BTS が生成していた。TEM 観察によれば SiO_2 の有無にかかわらず、 $\text{Ba}\cdot\text{Ti}$ のみからなる粒界相は、積層欠陥が生じていた。これは強制還元による酸素空孔によるものと考えられ⁸⁾, SrTiO_3 の半導体の粒界相として TiO_2 の積層欠陥構造であるマグネリ相が存在しているという報告と一致する⁸⁾。また、図 1 と図 5 に示した BTS 及び B6T17 の 2 相は共晶組織であることが分かる。したがって冷却の際共晶反応すると考えられ、 SiO_2 の添加により液相が更に低温で生成すると考えられる。反射電子像の観察によれば、平均粒径は BT 試料では約 $50\text{ }\mu\text{m}$, S-BT 試料では約 $40\text{ }\mu\text{m}$ で、Si 添加により粒径が小さくなった。これは、Si の添加により液相の組成が変化

し、液相に対する BaTiO_3 粒子の溶解度が小さくなった。液相の漏れ性が悪くなって BaTiO_3 粒子の溶解、析出がスムーズに起らなくなることが考えられる。そこで、二つの試料の粒界相の二面角 ϕ を測定し高温で生じている液相の漏れ性について検討した。約 30 点の粒界部について測定したところ、二面角 ϕ は BT 試料では平均で約 25° , S-BT 試料では約 19° となり、若干 SiO_2 添加試料の方が漏れが良いことが分かる。したがって、粒径が抑えられたのは SiO_2 の添加により液相の溶解度が低下したためと考えられる。

3.2.2 Bi_2O_3 の拡散による効果 (BT→BT-B)

Bi_2O_3 の拡散による粒径の変化はなく、粒界相には B4T13 と Bi を含む BBIT 相が検出された。図 1 の BT-B 試料の反射電子像に矢印で示すように、高コントラストの Bi を含む相がほぼすべての粒界部に約 10 nm ほどの薄い膜状の粒界相を形成して粒子表面を覆っていることが分かる。三重点の組成が二粒子の粒界相と同じ BBIT 相である部分では、二面角 ϕ は 0° とみなされている。したがって、この二粒界の薄い粒界相が形成されたときの液相の漏れ性は非常によいものと考えられる。また、同じ写真中に円で示したように、三重点に残った B4T13 相は、二粒界部に対して漏れ性が悪いことを示唆する丸みを帯びた形状となっていた。

SiO_2 無添加試料 (BT) の場合、半導体化のため 1450°C で焼成したが、 1322°C で液相が生じる²³⁾ので液相焼結が進行する。この BT 試料に Bi_2O_3 を拡散させた。(図 6, BT (b)). 状態図から、B6T17 は 1330°C で融液と B4T13 に分解溶融するが²³⁾, Bi_2O_3 の拡散温度は 1200°C であるのでこの熱処理の段階で B6T17 は固体のままであると考えられる。また Bi_2O_3 は、単相で 824°C で融解する²⁴⁾。したがって、拡散温度 (1200°C) 付近でこの Bi_2O_3 の融液と固体の B6T17 が反応して Bi を含んだ液相を生成し、これが粒界を満たしていくと考えられる (図 6, BT (b), (c)). 後ほど示す SiO_2 を添加した試料の急冷試料の結果から考えて、この際できる液相は徐冷した試料のものよりもその幅が広いことから、 BaTiO_3 粒子も溶解していると考えられる。そして冷却の際、 BaTiO_3 粒子上にまず BaTiO_3 が析出を始め、次に粒子間の二粒界に BBIT 相が析出を始める。そして粒界相の薄い膜を形成すると考えられる。更に BBIT の析出後、余剰の液相は三重点に排出され、二次相が形成されたと考えられる (図 6, BT (d))²⁵⁾。

3.2.3 SiO_2 添加試料に対する Bi_2O_3 の拡散の効果 (S-BT→S-BT-B)

S-BT 試料中には、粒界相として B6T17 と BTS が存在しているが、 Bi_2O_3 の拡散温度である 1200°C でこの 2 相が固体として存在しているかどうかが不明である。そこで、拡散温度から急冷する実験を行い、高温での粒界相の存在状態を検討した。図 7 に反射電子像、図 8 に TEM の明視野像及び電子線回折像を示す。反射電子像 (図 7) を見ると、粒界には徐冷の際に見られた三つの相は存在せ

Fig. 6. Schematic diagrams showing formation of grain boundary structures of BaTiO_3 ceramics. (a) BT (left) and S-BT (right) sintered samples. (b) The sintered body which was painted Bi_2O_3 paste on the top: the initial stage of the Bi_2O_3 -diffusion treatment (nearly 1200°C). Bi_2O_3 diffuses into the grain boundaries of BT and S-BT tablets with melting the grain boundary phases. (c) The final stage of the Bi_2O_3 -diffusion treatment (at 1200°C): the liquid phase containing Bi, Ba, Ti and Si wets the BaTiO_3 grains completely. (d) BT and S-BT samples after Bi_2O_3 -diffusion treatment (BT-B, S-BT-B). The phase separation occurs because of slow-cooling treatment.

Fig. 7. Backscattered electron image of S-BT-B quenched sample.

Fig. 8. Bright field image and electron diffraction images of 1 : crystalline phase, 2 : amorphous phase in S-BT-B quenched sample.

ず、デンドライト構造を形成する2相からなっていた。EDS分析によれば、どちらの相も成分はBa·Bi·Ti·Siであったが、その組成が異なり、低コントラストの針状の粒界相は高コントラストのものに比べBiの割合が多かった。図8の電子線回折像によると、この二つの相のうち針状の粒界相(写真中番号:1)は結晶相であり、もう一方(写真中番号:2)はアモルファスであった。なお、図中の電子線回折写真2にみられるスポットは、BaTiO₃の結晶粒のものである。デンドライト相が形成したのは、急冷速度が不十分であったためと考えられ²⁶⁾、二相とも4元素を含むことから1200°Cで、Bi₂O₃はB6T17と、BTSの二つの粒界相及びBaTiO₃を溶かして均一な液相として存在していたと考えられる⁵⁾(図6, S-BT (b), (c))。液相は冷却の段階で三つの相に相分離し、図6 S-BT (d)に示すような粒界構造が形成されたと考えられる。また、このときの三重点には残った粒界相はどの相も丸みを帯びておらず、漏れ性は悪くなかったものと考えられる。

4. 総括

SiO₂添加と無添加の両者のBaTiO₃セラミックスに、

Bi₂O₃を拡散させたBLコンデンサの粒界構造をSEM, EDS, XRD, AEMを用いて解析した。SiO₂無添加の場合、Bi₂O₃拡散前の半導体試料では粒界相としてB6T17相が、またBi₂O₃拡散後のBLコンデンサ試料には、B4T13, BBITの粒界相が存在しており、一方、SiO₂添加の場合では、半導体試料ではB6T17相とBTS相が、BLコンデンサ試料では、B6T17, BTS及びBBIT相が存在した。また、各試料の二面角は、Bi₂O₃拡散前の半導体試料ではSiO₂無添加試料では25°, SiO₂無添加試料では19°であったが、Bi₂O₃拡散後のBLコンデンサ試料ではBiを含んだ粒界相は非常に薄い薄膜を形成しており、0°と考えられる。

また、これらの粒界相の存在状態から、このような粒界構造が得られるまでの生成過程を考察した。試料作製温度や各粒界相の融点などから考察し、Bi₂O₃が拡散前のBaTiO₃の粒界に存在する粒界相を溶かしながら4成分の液相を生成し、この液相の漏れ性が非常によいためBLコンデンサの形成が容易に進むものと考えられる。

文 献

- 1) 山岡信立, 増山 勝, 村瀬 潔, 「半導体セラミックスとその応用」, 学献社 (1990) pp. 222-27.
- 2) T. R. Shrout and J. P. Dougherty, "Ceram. Trans., Vol. 7" The Am. Ceram. Soc., Inc. (1990) pp. 3-19.
- 3) 山本博孝, 藤原 忍, セラミックス, 20, 488-95 (1985).
- 4) R. Wernicke, "Advances in Ceramics, Vol. 1" The Am. Ceram. Soc., Inc. (1981) pp. 261-71.
- 5) *ibid.*, pp. 272-81.
- 6) N. Stenton, M. P. Harmer, "Advances in Ceramics, Vol. 7", The Am. Ceram. Soc., Inc. (1983) pp. 156-65.
- 7) P. E. C. Franken, M. P. A. Vieggers and A. P. Grhring *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 687-90 (1981).
- 8) M. Fujimoto and W. D. Kingery, *ibid.*, 68, 169-73 (1985).
- 9) N. Yamaoka, *Am Ceram. Soc. Bull.*, 65, 1149-52 (1986).
- 10) 上原美保, 棚橋正和, 第8回電子材料討論会予稿集, 日本セラミックス協会 (1988) pp. 6-7.
- 11) G. Koschek and E. Kubalek, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 582-86 (1985).
- 12) 新見秀明, 川瀬洋一, 三津谷保, 米田康信, 坂部行雄, 日本セラミックス協会1991年年会予稿集, 日本セラミックス協会 (1991) p. 47.
- 13) JCPDS, 35-817 (1985).
- 14) JCPDS, 35-750 (1985).
- 15) 田中通義, 第1回電子顕微鏡大学講義テキスト, 日本電子顕微鏡学会 (1991) pp. 62-73.
- 16) JCPDS, 35-757 (1985).
- 17) P. H. Fang, C. Robbins and F. Forrat, *Comptes Rendus Tom.*, 252, 683-85 (1961).
- 18) E. C. Subbarao, *J. Am. Ceram. Soc.*, 15, 166-69 (1962).
- 19) 島津正司, 菊池 武, 渡辺昭輝, 鉱物学会誌, 1, 428 (1976).
- 20) 張 中太, 河本邦仁, 柳田博明, 窯協, 90, 709-14 (1982).
- 21) 清水要蔵, 「合金状態図の解説」, アグネ社 (1964) p. 55.
- 22) JCPDS, 22-513 (1972).
- 23) T. Negas, R. S. Roth, H. S. Parker and D. Minor, *J. Solid State Chem.*, 9, 300 (1974).
- 24) 日本化学会編, 「化学便覧 基礎編I」, 丸善 (1984).
- 25) R. M. German, "Liquid Phase Sintering", Plenum Press (1985) pp. 127-51.
- 26) D. P. Birnie and W. D. Kingery, *J. Mater. Sci.*, 20, 2193-98 (1985).