アルミナ-ガラス複合材料と銀内部電極を用いた積層コンデンサーの作製

内木場文男・中島重行・伊藤 卓

TDK(株)基礎材料研究所, 286 千葉県成田市南羽鳥字松ヶ下 570-2

Fabrication of Multilayer Capacitors with Silver Internal Electrodes and Alumina-Glass Composite Materials

Fumio UCHIKOBA, Shigeyuki NAKAJIMA and Takashi ITO

Materials Research Center, TDK Corporation, 570-2, Aza Matsugashita, Minami-Hatori, Narita-shi, Chiba 286

[Received March 16, 1995; Accepted June 16, 1995]

Multilayer capacitors with silver internal electrodes and low-temperature firable glass composite materials were fabricated. By short firing of 10-min-hold-time and glass addition to the internal electrodes, devices free from dispersion of silver and structural defects were obtained. Studies on the effect of composition of internal electrodes and firing conditions revealed that the Q factor at high frequency depends on the density of the silver electrode and the smoothness of the interface between the internal electrode and the dielectrics. The obtained capacitor was in the level of practical use in reliabilities, and the Q factor at 1 GHz was more than two times as much as that of conventional capacitors with palladium internal electrodes.

Key-words: Capacitor, Glass composite, Silver, Electrode, High frequency, Q factor

1. 緒 言

高周波回路で容量素子が必要な場合、容量の温度依存性が少ない、素子の自己共振周波数が高い、ほかのものに比べて高 Q である、表面実装素子 (SMD) である等の理由から一般に低誘系積層セラミックコンデンサーが用いられる。低誘系積層セラミックコンデンサーの誘電体材料には従来チタン化合物が用いられ、この焼結温度は 1200°C 以上である。また、積層セラミックコンデンサーの作製に当たっては電極材料と誘電体材料の同時焼成を行う。このため、電極材料の融点は誘電体の焼成温度よりも高いことが必要であり、低誘系積層セラミックコンデンサーでは内部電極に融点 (1555°C) の高いパラジウムが用いられている。

コンデンサーの Q 値は、素子の容量を $C(F)$ 、寄生するインダクタンスを $L(H)$ 、等価直列抵抗を $R(\Omega)$ 、誘電体自体の無負荷 Q を周波数に依存することを考慮して $Q_d(\omega)$ とそれぞれ表すと、その値は周波数 ω において次の (1) 式で表すことができる。

$$Q(\omega) = \frac{1}{\omega CR + \frac{1}{1 - \omega^2 LC + Q_d(\omega)}} \quad (1)$$

ここで、 $1 = \omega^2 LC$ となる ω は自己共振周波数を示し、コ

ンデンサーとして動作するためには ω はこの値よりも低くなければならない。

まず比較的低周波の領域では、(1) 式において Q 値はほぼ $Q_d(\omega)$ に近い値になることが分かる。一方、自己共振周波数に近くなる高周波領域ではむしろ誘電体材料よりも素子にかかわる因子である C, L, R が支配的になることが分かる。

従来の低誘系積層セラミックコンデンサー素子に用いられる誘電体の Q 値は高く、1 MHz 程度の測定周波数では 5000 程度を示すのが普通である。しかしながら、後で示すように 1 GHz 程度の高周波領域では素子の Q 値は劣化し満足な値が得られない。このことは誘電体材料の Q 値が影響しているのではなく、主に素子の等価直列抵抗 (R) によるものであって、パラジウムの電気抵抗率が高いことに根ざしている。

高周波で高い Q を得ようとするならば、誘電体の損失をより小さくするよりも電極の抵抗率を下げるのが有効で、パラジウムより電気抵抗率の 1 けたほど小さい銀、又は銅の使用が考えられる。実際に銅を内部電極に用いた報告は既になされており^{1), 2)}、高周波で Q が改善されることが示されている。しかしながら、銅内部電極を用いての作製に当たっては一般に銅金属の酸化を避けるために、すべての熱処理を還元中で行う必要がある。このために容易に行えるものではない。

一方の銀については大気中で焼成を行うことができ、銅ほどの困難を伴わない。しかしながら、銀には特有の拡散現象 (マイグレーション) があり、高温、高電界のもとで、あるいは、湿中、高電界のもとで絶縁不良を起こすことがある。また、銀の融点 (960°C) は銅の融点 (1083°C) よりも低く、同時焼成を行う誘電体の焼結温度は更に低くなければならない。

内部電極に銀を用いて素材の電気抵抗率を下げた場合でも、焼成によって得られる内部電極は必ずしも緻密ではなく、抵抗率、結果的には Q 値に影響を与えることになる。また、1 GHz での高周波領域での使用を考慮すると、表皮効果の影響が顕著となることが予想される。銀の表皮厚はこの周波数では約 2 μm で、電極の厚みよりも小さい。このため、実際に電流は電極の表層のみを流れることにな

り、電極、誘電体界面の平滑性が Q 値に影響を与えることが予想される。

本研究では誘電体にガラス複合材料を用いて適正な焼成条件を求め銀内部電極コンデンサーを試作し、更に、内部電極組成を検討し、高周波での Q 値と内部電極を比較して調べた。これらをとおして高周波で高い Q 値を示し、銀の拡散現象のない素子を得ることができた。本論文ではこれらについて報告する。

2. 実験

実験に用いた誘電体材料はアルミナ-チタニア-ガラスからなる複合材料で、その重量比は21.0, 16.3, 62.7とした。また、ガラス粉末の成分は SiO_2 , Al_2O_3 , SrO , CaO , MgO , B_2O_3 からなり、そのモル比は62, 8, 20, 4, 3, 3であった。この誘電体をマイクロ波共振器に用いた例については川村らによって報告されている³⁾。この材料の誘電率は11程度で、また、誘電率の温度係数は $0 \pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である。更に、この材料の2 GHz での Q 値はTakahashi らによって測定が行われ1000程度であることが報告されている⁴⁾。

この誘電体粉にアクリル系樹脂、分散剤、可塑剤、溶剤等を適量混合し、スラリー溶液を得た。このスラリー溶液を用いて、ドクターブレード法によってキャリアテープ上に厚さ120 μm の誘電体膜を形成した。これとは別に、平均粒径2 μm の銀粉体にエチルセルロース系樹脂、分散剤、可塑剤を混合し、有機溶剤とともに混練し電極用ペーストを得た。本実験では電極にガラスフリットを含有させる検討も行っているが、この場合は SiO_2 , Al_2O_3 , SrO_2 , ZrO_2 からなるガラスを粉碎したものを用いた。 SrO , ZrO_2 のモル比はそれぞれ15, 3で、 SiO_2 と Al_2O_3 を併せて82とした。ガラスフリットの軟化点 (T_g) を862, 876, 915 $^\circ\text{C}$ に変化させ使用しているが、この場合はフリットの SiO_2 と Al_2O_3 の成分比を変化させを行った。

この電極用ペーストを誘電体膜上にスクリーン印刷し、ついでこれらを積層圧着、続いて裁断しグリーンチップを得た。120, 250 $^\circ\text{C}$ でそれぞれ乾燥して脱溶媒を行い更に650 $^\circ\text{C}$ で脱バインダーを行った。

焼成にかかわる熱処理条件は昇降温速度を200 $^\circ\text{C}/\text{h}$ から900 $^\circ\text{C}/\text{h}$ まで、保持時間を10 min から2h まで、また保持温度を850 $^\circ\text{C}$ から950 $^\circ\text{C}$ まで変化させて行った。焼成を終了したサンプルについて端部に電極を露出させるために適当な研磨を施し、銀、ガラス成分、有機材料からなる外部電極用ペーストを塗布、乾燥させた。焼き付けは850 $^\circ\text{C}$ で10 min 保持して行った。その後、ニッケルめっき及びスズめっきを施し洗浄、乾燥を行い試料とした。

試料の形状は縦、横、高さそれぞれ、3.2 mm, 1.6 mm, 0.8 mm で、積層した層数、電極間距離はそれぞれ5層、100 μm であった。取得容量はいずれの場合も約5 pF で、また、容量の温度係数は $0 \pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以内であった。

素子の電氣的測定は高周波インピーダンスアナライザーにチップ部品測定用の治具を組み合わせて行った。また、

銀の拡散現象を評価する目的で加速試験を行った。試験条件は200 $^\circ\text{C}$ の高温中で200 V の電圧を印加し、これを24h 行い絶縁抵抗 (IR) の劣化を調べた。

微細構造の観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて試料の断面の反射電子像 (BEI) を観察した。また、光学顕微鏡も用いた。併せて、結晶化の様子を調べるために、試料を粉末状にし X 線回折を行いそのパターンを調べた。

更に素子の実用上の評価として信頼性試験を、高温負荷試験について85 $^\circ\text{C}$, 50 V で、耐湿試験の場合は85 $^\circ\text{C}$, 50V, 85%RH の湿中で行った。試験時間は500h で C の変動, Q 値 (1 MHz), IR の劣化を JIS に準拠して評価した。信頼性試験に供した試料は初期特性, 加速試験, 素子構造等の評価で良好な条件のものだけについて行った。

3. 結果及び考察

焼成保持温度は900 $^\circ\text{C}$ 付近がほぼ適温であることが分かった。保持時間が850 $^\circ\text{C}$ の場合は誘電体の焼結が十分行われず、また、950 $^\circ\text{C}$ では内部電極の溶融が起こり端部に流出した。900 $^\circ\text{C}$ 付近の保持温度では今回行った昇降温条件の範囲内では安定して素子を得ることができた。

900 $^\circ\text{C}$ の保持温度で昇降温速度を200 $^\circ\text{C}/\text{h}$, 保持時間を2h とした場合と昇降温速度を900 $^\circ\text{C}/\text{h}$ で保持時間を10 min として焼成した場合の誘電体の研磨面についての BEI 像をそれぞれ図1に示す。200 $^\circ\text{C}/\text{h}$, 2h 保持で焼成を行った試料の結晶粒は不均一で所々に針状晶、また、写真中央付近に矢印で示したようにポアが確認できる。一方、

Fig. 1. BEI of the glass composite dielectric material. (a) Normal firing (200 $^\circ\text{C}/\text{h}$, 900 $^\circ\text{C}$, 2h). (b) Rapid firing (900 $^\circ\text{C}/\text{h}$, 900 $^\circ\text{C}$, 10 min). Arrows indicate voids.

900°C/h, 10 min 保持の試料にはこのような不均一性は認められず, 比較的緻密に焼結していることが分かる. 図2におのおのの試料のX線回折パターンを示す. 200°C/h, 2h 保持の試料には針状晶に伴うと思われる回折ピークが現れる. パターンからこの結晶相は celsian 型構造をもつ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ と同定した. このピークは900°C/h, 10 min 保持の試料では確認できない. この針状晶は比較的緩やかな昇降温速度と2h という保持時間によって誘電体中のガラスが結晶化したことに起因すると考えられる. また, 結晶化が進む際には素子内部で体積変化が起こり, これによってポアの発生が起こると考えられる. おのおののチップの加速試験の結果を図3に示す. 200°C/h, 2h 保持の試料では明らかに絶縁劣化がみられる. 更に図4に加速試験後のこの試料の光学顕微鏡による断面写真を示す. 加速試験時に図中に矢印で示した正極となった側の銀電極が太く現れ, 拡散があったことを示している. この拡散によって漏洩電流の増加が起こったものと解釈される. このような現象は昇降温速度を速めたり, 焼成保持時間を短くすることによって軽減された. したがって, 実用的な素子を得るためには比較的急な昇降温条件及び短時間の保持時間で焼成を行う必要がある. 実際900°C/h の急速昇降温, 10 min 程度の短い保持時間ではこのような現象は観測されなかった.

200°C/h の昇降温条件で焼成した場合, 電極にガラスを含有しなくても構造欠陥を生じなかったが, 900°C/h とし

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the glass composite dielectric material. Rapid firing (900°C/h, 900°C, 10 min) and normal firing (200°C/h, 900°C, 2h).

Fig. 3. Accelerating test at 200 V and 200°C.

Fig. 4. Optical microscopic image of the capacitor after the accelerating test. The capacitor was fired by the normal firing (200°C/h, 900°C, 2h). Arrows indicate positive electrodes.

て処理した試料は内部電極にガラスを含有しない場合, 試料の内部電極に沿って誘電体中に亀裂を生じた. この欠陥は試料の誘電体材料と電極材料の焼成中の熱収縮挙動が異なるため昇温過程で生じると考えられる. この亀裂は内部電極材料にガラスフリットを20 vol%程度含有させることで避けることができた. 現段階で実用的な素子を得ようとする場合, 900°C/h の急速昇降温, 10 min 程度の短い保持時間, 内部電極にガラスフリットを含有させることが必要となる.

表1は昇降温速度を900°C/h, 保持温度900°C, 保持時間10 min, 内部電極に軟化点の異なるガラスフリットを20 vol%用いた場合の1 GHzでのQ値をまとめたものである. 参考のために昇降温速度200°C/h, 保持時間2h, 内部電極にガラス無添加の試料, また, 同一形状, 同一容量でパラジウム内部電極をもつチップコンデンサーの値をあわせて記した. 銀を内部電極とした素子は1 GHzで195を示すものもあり, 現行のパラジウムを内部電極とした素子が90程度であるのに比べて優位であることが分かる. 金属パラジウムの比抵抗は金属銀よりも1けた高く, これらの比抵抗の傾向が表1で1 GHzでのQ値に反映されていると理解できる.

また, 実験に使用している誘電体材料の無負荷Q値は2 GHzで1000程度, また, パラジウム内部電極チップコンデンサーに用いた誘電体は, アルカリ土類金属-希土類

Table 1. Q Factors, Dependent on Internal Electrode Compositions and Sintering Conditions

Internal electrode	Sintering condition	Q factor at 1GHz
Ag and 20 vol.% glass: T _g (°C)		
	862 900°C 10 min.	195
	876 900°C 10 min.	168
	915 900°C 10 min.	152
Ag and no glass	900°C 2 h	250
Pd and no glass		87

金属-チタン酸化物系誘電体材料で、無負荷 Q 値は5000程度である。高周波での Q 値を示す実験値はおおのこの無負荷 Q 値よりも著しく低く、このことも高周波での Q 値が素子の電極の抵抗率を反映していると考えられる。1 MHz 程度の比較的周波数の低い場合の Q 値は本コンデンサーの場合にはどの条件でも2000程度であり、パラジウム内部電極のチップコンデンサーの場合は約5000であった。高周波での Q 値と異なりパラジウムを内部電極に用いたチップコンデンサーが極めて高い値を示す。これらのことから1 MHz での測定周波数の場合は Q 値は主に誘電体材料を反映していると考えられる。

また、表1において1 GHz の Q 値は内部電極に添加したガラスフリットの軟化点が低いほど高くなり、ガラスフリットの軟化点に依存することが分かる。図5はガラスフリットの軟化点を変化させた場合の内部電極の微細構造を示したものである。内部電極に添加したガラスフリットの

軟化点が低くなるほど、内部電極の緻密性が良くなり、また、誘電体界面の平滑性が増していくことが分かる。内部電極が緻密であることはその電気抵抗が小さいことになり、結果として表1に示されるように Q 値の上昇につながっていると考察することができる。また、既に記したように、1 GHz での銀の表皮厚は約 $2\ \mu\text{m}$ であることを考慮すると、電流は内部電極導体表面付近を流れることになる。このため、電極界面の平滑性が悪いと実効的に距離が長くなり、抵抗値の上昇、 Q の劣化につながっていくと解釈できる。これらのことをまとめると、内部電極に添加したガラスフリットの軟化点は低いほど内部電極の緻密性と界面の平滑性を向上し Q 値の上昇を促すと考えられる。

これらの実験を通して、1 GHz の高周波で従来のパラジウムを内部電極とするコンデンサーの2倍以上の Q 値を示すチップコンデンサーを得られることが分かったが、更に実用性の確認をするために高温負荷、耐湿負荷の信頼性試験を行った。図6(a)に高温負荷、図6(b)に耐湿負荷のおおのこのによるIRの変化を記す。絶縁抵抗は $10^{13}\ \Omega$ 以上であった。更にこれらの試験をとおしての容量値の変動は $\pm 0.3\%$ 程度、1 MHz での Q 値は2000程度でいずれの場合にも劣化の傾向はみられず、この素子は実用水準にあると判断できる。得られたチップコンデンサーの特性をまとめたものを表2に示す。

Fig. 5. BEI of the internal electrodes dependent on different T_g of glass. (a) 862°C, (b) 876°C, (c) 915°C.

Fig. 6. Reliability test. (a) at 85°C and 50 V, (b) at 85°C, 85 RH% and 50 V.

Table 2. Summary of Obtained Ag Internal Electrode Capacitor

Size	Capacitance	Tcc	Q(1MHz)	Q(1GHz)	IR	Breakdown
C3216	5pF	<10ppm/°C	2000	195	> $10^{13}\ \Omega$	>1KV

4. ま と め

低温焼成が可能なガラス複合誘電体材料と銀内部電極を用いて積層コンデンサーを作製した。内部電極にガラスを含有し、900°C/h 程度の急速昇降温焼成を行った場合に、内部電極に用いた銀の拡散あるいは構造欠陥を伴わない素子を得ることができた。また、1 GHz での Q 値は内部電極の緻密性と誘電体界面の平滑性に影響を受け、これは内部電極に添加したガラスフリットの軟化点の違いによることが分かった。作製した素子は従来のパラジウム電極を内部電極に用いたチップコンデンサーに比べて 1 GHz で 2 倍以上の Q 値を示し、信頼性も含め実用水準にあることが分かった。

謝 辞 本研究に当たっては TDK(株)基礎材料研究所誘電

材料開発グループ、電子デバイス事業本部積層技術課及び TDK MCC の協力を得ました。ここに謝意を表します。

(1994年10月日本セラミックス協会1994年秋季シンポジウム、1995年1月 第10回セラミックス基礎討論会で一部発表)

文 献

- 1) H. Mandai, Y. Sakabe and J. P. Canner, "Ceramic Transactions, Vol. 15", Ed. by K. M. Nair, R. Pohanka and R. C. Buchanan, Am. Ceram. Soc. (1990) pp. 313-27.
- 2) I. Burn and W. C. Porter, "Ceramic Transactions, Vol. 15", Ed. by K. M. Nair, R. Pohanka and R. C. Buchanan, Am. Ceram. Soc. (1990) pp. 375-84.
- 3) 川村敬三, 中村 晃, 古林 真, 三浦太郎, 藤井忠夫, 日本セラミックス協会年会講演予稿集 (1992) p. 346.
- 4) T. Takahashi, Y. Iijima, M. Kobayashi and T. Miura, *J. J. Appl. Phys.*, **33**, 5510-13 (1994).