高誘電率厚膜キャパシタ

Thick Film Capacitors with High
Dielectric Constant

安本 恭章* 岩瀬 暢男*

1. はじめに

ハイブリッドモジュールでは厚膜導体、厚膜抵抗体が中心に使用されており、厚膜キャパシタの実用例は少ない。これはチップキャパシタに比べて誘電率の小さいことが主な原因である。このため、厚膜キャパシタの広い応用に対して高誘電率化が課題となっている。

厚膜キャパシタは、①焼成時間が短い（脱脂、焼成が十数分以内）、②焼成温度が900℃以下の低温などの条件があるため、誘電体の焼結が難しく、焼結助剤としてガラス等を用いて焼成している。従来から、ペーストでは、BaTiO₃-ガラス複合組成が多く、誘電率は1,000（@25℃）程度である。BaTiO₃は焼結体誘電率が5,000（@25℃）の高い値をもつものの、厚膜はガラスとの複合構造となるために誘電率が低下する問題があった。このため、BaTiO₃系誘電体に加え、さらに高い誘電率（20,000）をもつ鉛ペロブスカイト系誘電体を用いた研究がさかんである。

また、近年厚膜回路の低抵抗化の面から配線材料がAg-Pd系からCu系に移行しており、Cu電極が形成可能な厚膜キャパシタの研究も行われている。

ここでは高誘電率厚膜キャパシタの研究・開発状況について誘電体、焼結助剤種と電気特性の点から詳述する。

2. BaTiO₃-ガラス厚膜キャパシタ

BaTiO₃-ガラス系では、BaTiO₃を結晶化ガラス中に

析出させる方法でBaAl₂Si₂O₈+BaTiO₃誘電体を形成し、1,000（@25℃）の誘電率を得ている。この方法はBaO-TiO₂-SiO₂-B₂O₃ガラスを誘電体ペーストとして厚膜キャパシタを形成し、焼結熱処理によりBaTiO₃を析出させる^{1),2)}。

3. 鉛ペロブスカイト系誘電体-ガラス厚膜キャパシタ

鉛ペロブスカイト系誘電体はBaTiO₃のBa位置をPbで置換したPbTiO₃に代表される構造をもち、

などの多成分系固溶体がある。これら鉛ペロブスカイト系誘電体の誘電率は20,000で、BaTiO₃に比べて高い特徴をもっている。Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})TiO₃-ガラス系では、誘電率3,000（@25℃）の厚膜キャパシタが報告されている³⁾。鉛ペロブスカイト系誘電体にはガラスを焼結助剤として添加し厚膜キャパシタを形成するが、ガラスとの反応により誘電率の高いペロブスカイト構造が誘電率の低いパイロクロア構造へ変化する。

Tab.1は鉛ペロブスカイト化合物Pb{(Mg,Zn)_{1/3}Nb_{2/3}}O₃にガラス成分元素の与える影響を調べた結果である。ガラス成分の影響はPb{(Mg,Zn)_{1/3}Nb_{2/3}}O₃化合物に表に示す酸化物を添加し、熱処理後（850℃、30分）のペロブスカイト相存在率から観察している。この結果から、荷電数の大きい元素、酸素と共有結合性の強い元素の酸化物ほどペロブスカイト相存在率が低く、2価元素の酸化物は高い値をもつことが分かる。結晶構造、酸化物結合強度などの観点から説明がなされており、詳しくは文献を参照されたい。この鉛ペロブスカイト化合

* Takaaki Yasumoto, Nobuo Iwase
東芝 研究開発センター/Toshiba Corp., R & D Center

Tab.1 Effect of added oxides on the perovskite fraction⁴⁾.

Oxide	Valence	Single-bond strength(Kcals)	Perovskite fraction(%)		Remarks
			MgO-type	MgO・ZnO-type	
BO _{3/2}	3	89-119	0	0	H ₃ BO ₃
SiO ₂	4	106	1.0	5.2	
PO _{5/2}	5	88-111	0	0	
TiO ₂	4	73	29.3	16.5	
SnO ₂	4	46	96.1	93.7	
AlO _{3/2}	3	53-67	95.5	94.7	
BiO _{3/2}	3	45*	100	95.2	*By authors
PbO ₂	2	36-39	100	100	
CaO	2	32	100	100	Ca(OH) ₂
BaO	2	33	100	100	BaCO ₃
LiO _{1/2}	1	36	100	100	Li ₂ SO ₄ ・H ₂ O

Fig.1 Glass composition suitable for preserving perovskite-type niobate⁴⁾.

物に対して PbO-Bi₂O₃-SiO₂系ガラスが使用可能と報告されている。

Fig.1 はこのガラスの組成範囲を示し、ペロブスカイト構造の保持範囲（破線）とガラス化範囲（実線）に囲まれた領域が目的を満たしている⁴⁾。

誘電率 18,000~20,000 の誘電体に CdO-Bi₂O₃-PbO ガラスを添加した誘電率 1,500 の厚膜キャパシタを 25 ピンコネクタに EMI (Electro Magnetic Interference) 除去用フィルタとして応用している。誘電特性は単位面積当たりの容量 23 nF/cm², X 7 R の温度特性, 誘電損失 3 %, 絶縁抵抗 1 × 10¹⁰ Ω を得ている⁵⁾。

4. 鉛ペロブスカイト系誘電体-無機物厚膜キャパシタ

Pb [(Fe_{1/2}Nb_{1/2}) (Fe_{2/3}W_{1/3})] O₃ に焼結助剤として PbO を添加した誘電体ペーストを用いて誘電率 4,200 (@25℃), 誘電損失 0.5~3 %, 抵抗率 2 × 10⁷ Ω・

Fig.2 Dielectric constant versus porosity for pellets and thick films⁶⁾.

cm, 耐圧 150 V を得ている。

Fig.2 は誘電率に及ぼす気孔率の影響を示す。焼結助剤を含有しない厚膜キャパシタは気孔率が 40 % と大きく、誘電率も低い。この誘電体膜は理論密度の 60 % であるが、焼結助剤 PbO の添加によりこの値は 80~90 % まで増加する。このように厚膜誘電体は焼結助剤なしの単体では焼結による緻密化がほとんど進まないことが分かる⁶⁾。

Pb (Fe_{2/3}W_{1/3})_x (Fe_{1/2}Nb_{1/2})_{0.86-x} Ti_{0.14}O₃ に焼結助剤として Bi₂ O₃/Li₂O (89:11, モル比) を使用して誘電率 2,000 (@25℃), 誘電損失 1~3 %, 抵抗率 2 × 10¹² Ω・cm, 温度特性 2.6~-27 % (-25~85℃) を示している。焼結助剤成分として 700℃ の低い融点をもつ、共晶組成 Bi₂O₃-Li₂O 2 成分系を選択している。

この誘電体バルクの誘電率は 15,000 と高いが、厚膜では約 1/10 に低下している。これは誘電体層の断面観察

Fig. 3 Variation of the apparent Curie temperature with different amounts of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}$.

から焼結助剤が結晶粒界に偏析して存在し、複合誘電率を示すものと思われる。しかし、キュリー温度 (Fig.3) が焼結助剤添加量の増加にしたがい減少するため、焼結助剤構成元素が誘電体構成元素と一部置換することを示唆している⁷⁾。

$(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})[(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.95}(\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.05}]\text{O}_3$ 誘電体に焼結助剤として 2 元系焼結助剤 $\text{PbO}-\text{WO}_3$, $\text{PbO}-\text{CuO}$ を添加し、誘電率 12,500 (@25°C), 誘電損失 0.5 %, 抵抗率 $1.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 温度特性 EIA-Y 5 U, 単位面積当たりの容量 $180 \text{ nF}/\text{cm}^2$ を得ている⁸⁾。

焼結助剤は誘電体の構成成分から選択した共晶組成を使用している。焼結助剤の種類、添加量は誘電特性、反応生成物、厚膜構造に影響を与える。

Fig.4 は上記誘電体に 2 元系焼結助剤 $\text{PbO}-\text{WO}_3$, PbO

Fig. 4 Temperature dependence of dielectric constant thick film capacitor with various kinds of fluxing agents⁸⁾.

-CuO を 9 wt % 添加した厚膜キャパシタの温度特性 (誘電率) を示す。比較のために、 PbO を 9 wt %, $\text{PbO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ガラスを 10 wt % 添加した厚膜キャパシタの特性も示した。誘電率は $\text{PbO}-\text{WO}_3$, $\text{PbO}-\text{CuO}$, PbO , PbO

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of thick film capacitor with 10wt% of $\text{PbO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glass⁸⁾.

(1) PbO 9 wt%

(2) $\text{PbO}-\text{CuO}$ 9 wt%

(3) $\text{PbO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glass 10 wt%

Fig. 6 SEM image of thick film capacitor⁸⁾.

Fig.7 Temperature dependence of dielectric constant for thick film capacitor with various amounts of fluxing agent⁸⁾.

-CaO-SiO₂ガラスの順に減少する。ガラスの添加は誘電率を著しく低下させる。この誘電体層を X 線回折 (Fig.5) および SEM 観察 (Fig.6) により評価したところ、膜中に低い誘電率をもつパイロクロア相が大量に形成しており、さらに 1 μ m 以下の粒子径、部分的にガラス相を含む層構造などで誘電率の劣化を裏付けている⁸⁾。

さらに、PbO-CuO、PbO の抵抗率はそれぞれ $6.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $3.4 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ となり、実用的に低い値となる。Fig.7 に PbO-WO₃ 焼結助剤を 0 ~ 50 wt % 添加した厚膜キャパシタの誘電特性を示す。最大誘電率は 9 wt % の焼結助剤添加量で得られており、この前後の添加量では減少する。誘電体層の構成相は X 線回折 (Fig.8) によると 9 wt % の添加量では高誘電率のペロブスカイト単相であった。焼結助剤添加量が 9 wt % を越える誘電体層では構成相中に含まれるペロブスカイト相の割合は低誘電率のパイロクロア相の割合が増加するにしたがい減少する⁸⁾。

Fig.9 に PbO-WO₃ 焼結助剤を 0 ~ 50 wt % 添加した誘電体層断面の SEM 像を示す。9 wt % の焼結助剤添加量では 3 ~ 5 μ m の結晶粒径を示し、緻密な構造となっている。結晶粒径は焼結助剤の添加量が増えるにしたがって減少する。焼結助剤量が 9 wt % 未満では結晶粒径が小さく、組織が多孔質など焼結が進んでいない。このため、焼結助剤の挙動を調べることは厚膜キャパシタの特性を考える上で重要である。

Fig.8 X-ray diffraction pattern of thick film capacitor with 9wt% of PbO-WO₃ fluxing agent⁸⁾.

Fig.10 は PbO-WO₃ 焼結助剤量が 9 wt % 厚膜誘電体断面の EDX プロファイルを示す。Pb 元素は誘電体層、Ag-Pd 電極層およびアルミナ基板中に観察されている。

Fig.9 SEM image of thick film capacitor with PbO-WO₃⁸⁾.

Ag は誘電体層中にほとんど観察されていない。これらの結果は焼結助剤中の PbO が焼成中に電極層を通してアルミナ基板中に浸透していることを示している。さらに、焼結助剤の浸透は厚膜誘電体と電極、基板との密着力を高めている⁸⁾。

誘電体が 2 つの成分の誘電体材料から形成される複合組織をもつ場合、この誘電体の誘電率は次の Lightnecker の式で表される。

$$\log k = V_1 \log k_1 + V_2 \log k_2 \tag{1}$$

ここで、 k_1 : 誘電体 1 の誘電率

k_2 : 誘電体 2 の誘電率

V_1 : 誘電体 1 の体積比

V_2 : 誘電体 2 の体積比

Fig.11 に厚膜キャパシタが誘電体と焼結助剤とから構成されていると仮定した厚膜キャパシタの誘電率を示す。ここで k_1 は $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}) [(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.95} (\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.05}] \text{O}_3$ の誘電率 20,000, k_2 は焼結助剤主成分 PbO の 26 とした。実験値は焼結助剤量が 9 wt % で最大値を示す。Fig.9 で示したように低い焼結性のために最大誘

Fig.10 EDX profiles at cross-section of thick film capacitor⁸⁾.

Fig.11 Dependence of dielectric constant on fluxing agent content⁸⁾.

電率は 9 wt % 未満の焼結助剤含有量で急減する。9 wt % 以上の領域では焼結助剤との複合構造とペロプスカイト相減少のために誘電率は緩やかに減少する。

計算値は誘電体と焼結助剤 2 種類から構成される複合構造を仮定しているが、9 wt % 以上で実験値に比べて低い値となる。計算値の誘電率は焼結助剤量が 9 wt % で 11,800 となるのに対し、実験値では 13,800 である⁸⁾。この誘電体層の組成は結晶粒内および粒界付近の WDX による組成分析から、誘電体材料として使用した $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}) [(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.95} (\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.05}] \text{O}_3$ に一致し、結晶粒内と粒界付近で差がないことが分かっている。Fig.10 の結果と合わせて考えると焼結助剤量 9 wt % の誘電体層では焼結助剤の大部分が基板側へ移動し、焼結助剤を含有しない組織となっている。

しかし、誘電率は 13,800 とセラミックの 20,000 に比べて低い値となる。Fig.11 の実験値を横軸方向に -9 wt % 平行移動して考えると、実験値は計算値に比べ低い値

Fig.12 Micro-TV tuner⁸⁾.

となる。誘電率 13,800 の誘電体層の気孔率は SEM 像から 95 % とセラミックと等しく、誘電率が低い理由として誘電体および焼結助剤の成分が結晶粒界に低誘電率層として偏析している可能性が高い⁹⁾。

この厚膜キャパシタをバイパスキャパシタとして VTR 用 RF モジュレータやマイクロ TV チューナへ応用している。Fig.12 にマイクロ TV チューナの外観を示す。容量は 1 nF および 10 nF を使用しており、積層チップキャパシタの約 40 % を厚膜キャパシタとして置き換えている。この結果、モジュールの容積を 30 % 削減している。信頼性を高めるため、2 層の保護コート層を選定し、耐湿負荷寿命試験において Ag のマイグレーションによる劣化を防いでいる。

信頼性試験は耐湿放置 (60℃, 95 % RH, 1,000 h), 耐熱放置 (85℃, 1,000 h), 耐寒放置 (-40℃, 1,000 h), はんだ耐熱 (260℃, 10 秒), プレッシャークック (121℃, 2 気圧, 200 h), サーマルショック (-40~90℃, 200 サイクル), 耐湿負荷寿命 (60℃, 95 % RH, 12 V 負荷, 1,000 h) の項目について実施し、全項目をクリアしている⁹⁾。

5. Cu 電極用鉛ペロブスカイト系誘電体-無機物厚膜キャパシタ

回路の低抵抗化、導体の卑金属化の面から Cu 導体の使用は魅力的である。Cu 厚膜導体の焼成は酸素濃度数 ppm の窒素中など非酸化性雰囲気で行われる。

前述した $(\text{Pb}_{0.95}\text{Ba}_{0.05})[(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.95}(\text{Cu}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.05}]\text{O}_3$ 誘電体はこの窒素雰囲気中で焼成すると抵抗率が空气中焼成の値、 $1.5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ から $2.0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$

cm に低下し、使用が困難である。Fig.13 は窒素中焼成が可能な誘電体、 $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})_x[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.3}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.5}]\text{Ti}_{0.2}\text{O}_{2+x}$ の誘電率の温度特性を示す。最大の誘電率は $x = 1.03$ で、8,900 (@25℃) が得られ、誘電損失が 2.4 %、抵抗率が $7 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ となっている⁹⁾。

厚膜キャパシタの窒素中焼成は空气中焼成に比べて難しく、焼結助剤の濡れ性、基板との密着性が問題となる。Tab.2 は焼結助剤の窒素中焼成における密着性を示している。焼結助剤はいずれも誘電体構成材料の 2 成分系となっている。これら焼結助剤成分をアルミナ基板上で 900℃, 10 分の熱処理を行った後スクラッチテストしており、○は剥離がない、△は一部剥離、×は剥離である。すべての焼結助剤は 25 wt % 以上必要なことが分かる。空气中では 5 wt % 以上で十分な密着性が報告されており、窒素中焼成では空气中焼成より多くの焼結助剤が要

Tab.2 Result of adhesion test⁹⁾.

Fluxing agent	Fluxing agent content (wt%)					
	10	15	20	25	50	75
PbO-Nb ₂ O ₅	×	×	△	○	○	○
PbO-ZnO	×	×	△	○	○	○
PbO-CaO	×	×	△	○	○	○
PbO	×	×	△	○	○	○

Fig.13 Temperature dependence of dielectric constant for ceramics⁹⁾.

Fig.14 Temperature dependence of dielectric constant and dissipation factor for thick film capacitor fired in N₂ atmosphere⁹⁾.

求される。

Fig.14 は 25 wt % の PbO-ZnO 焼結助剤を添加した厚膜キャパシタの誘電特性を示す。誘電率 (@25℃) 4,900, 誘電損失 2.4 %, 抵抗率 $9 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 温度特性 EIA-Y 5 U の特性が得られており, 窒素中においても抵抗率が変化しない。

Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$)_{0.7}Ti_{0.2}($\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2}$)_{0.1}O₃ に PbO₂-NiO を 15 mol % 添加し, 誘電率 5,000, 誘電損失 2 %, 抵抗率 $5.7 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 温度特性 EIA-Y 5 U を得ている。PbO₂ の添加は窒素雰囲気中での焼結を可能にしている。1,000 h の信頼性試験後も初期の抵抗率を維持している¹⁰⁾。

6. お わ り に

高誘電率系厚膜キャパシタの研究・開発状況について誘電体と焼結助剤種の組み合わせによる電気特性を中心に述べた。厚膜誘電体を形成するためには『はさみ』と『のり』の役割をもつ焼結助剤の添加が必要である。誘電率の向上に対して, 焼結助剤, すなわちフラックスの添加量はより少ないことが望ましく, 焼成後に残らないことが理想である。さらに高い誘電率の膜を得るためには誘電体構成元素の移動, 誘電体再形成, フラックスの誘電体化もしくは誘電体外への流出, 拡散, 揮散などの素過程についてもう一步進んだ検討が必要である。

文 献

- 1) A.Herczog : IEEE.Trans. on Parts, Hybrids, and Packaging, PHP-9, 4, p.247 (1973)

- 2) 岡崎 清 : セラミック誘電体工学, p.388 (学献社, 1978)
- 3) H.Tanei, N.Taniguchi and A.Ikegami : Proceedings of the 4 th International Microelectronics Conference, Kobe, p. 286 (1986)
- 4) 井本文夫, 高瀬 博 : 窯業協会誌, 94, 9, p.936 (1986)
- 5) H.W.Stetson, N.L.Cabato and R.L.Wahlers : Proceedings of the 36 th Electronic Components & Technology Conference, p.488 (1986)
- 6) T.C.Reiley, J.V.Badding, D.A.Payne and D.A.Chance : Mat. Res. Bull., 19, p.1543 (1984)
- 7) Shen-LiFu and Gung-Fu Chen : Am.Ceram.Soc.Bull., 66, 9, p.1397 (1987)
- 8) T.Yasumoto, N.Iwase, M.Harata and M.Segawa : The International Journal for Hybrid Microelectronics, 12, 3, p. 156 (1989)
- 9) 瀬川雅雄, 荒川雅之, 金子恒雄, 安本恭章, 岩瀬暢男 : 第 2 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム講演予稿集, p. 107 (1987)
- 10) K.Kawakita, S.Kimura, H.Okinaka and Y.Morimoto : 9 th IEEE/CHMT International Electronic Manufacturing Technology Symposium. Competitive Manufacturing for the Next Decade. Proceedings 1990 IEMT Symposium, p. 247 (1990)

【執筆者紹介】

安本恭章 (やすもと たかあき)

昭和 58 年室蘭工業大学工学研究科修士課程終了。同年(株)東芝入社。以来, 厚膜, 薄膜誘電体, セラミック回路基板・パッケージの開発に従事。現在, 研究開発センター材料・デバイス研究所研究主務。日本セラミックス協会, 応用物理学会会員。

岩瀬暢男 (いわせ のぶお) 当協会正会員

昭和 45 年中央大学大学院修士課程終了。同年(株)東芝入社, 以来マイクロ波回路部品, セラミック回路基板・パッケージの開発に従事。現在, 研究開発センター材料・デバイス研究所主任研究員。IEEE, IEICE 学会会員。