誘電体セラミックの現状と将来

Dielectric Ceramics, Today and Tomorrow

萬代 治文* 脇野喜久男*

1. 電子部品，機器の動向と誘電体材料

情報通信システムの動的な発展に伴って，電子機器，部品に対し，省電エネルギー，高機能，小型軽量，高周波化と高信頼性といった多くのことが求められている。

Fig.1 はこのような要請に沿ったモジュール，部品の技術動向を示す。こうした技術動向の中で誘電体材料には次のようなことが要求されている。

①小型高密度化

高誘電率材料，肉薄化（耐電圧の向上，製造技術）

多層材料，異物質の多層化，多層配線
薄膜材料，多層薄膜材料

②高周波化

低誘電率，低損失材料

低温焼結材料

卑金属電極材との共焼結

高誘電率，高周波特性の改善

低温焼結材料

卑金属電極材との共焼結

③高信頼性

耐電圧，耐湿性，経時変化率などの特性向上

2. 誘電体材料の現状

* Harufumi Mandai, Kikuo Wakino
村田製作所/MURATA MFG.CO.,LTD.

誘電体材料は，大きく分けてコンデンサ材料，多層厚膜材料，高周波誘電体材料，（高周波）基板材料，高周波デバイス材料などに分類される。

2.1 コンデンサ材料^{1),2)}

セラミックコンデンサは，良好な高周波特性，低損失，

Fig.1 Trend of modules and components.

Tab.1 Electrical properties of dielectric ceramics for temperature compensation¹⁾

	Dielectric constant	Thermal coefficient of capacitance (ppm/°C)
Mg ₂ TiO ₄	6.4	+130
MgAl ₂ O ₄	7.5	+130
MgTiO ₃	13	+100
ZrO ₂	18	+170
SrZrO ₃	30	+140
La ₂ Ti ₂ O ₇	37	+60
Nd ₂ Ti ₂ O ₇	39	+90
CaSiTiO ₅	45	+1200
Bi _{1.8} La _{0.2} Ti ₂ O ₇	130	+1035
ZnTiO ₃	38	-60
Bi ₂ Ti ₂ O ₇	104	-150
TiO ₂	100	-750
CaTiO ₃	168	-1850
SrTiO ₃	232	-3000

Tab.2 Electrical properties of complex Perovskite-type dielectric ceramics containing lead²⁾

	Curie temperature (°C)	Dielectric constant (Max)
Pb (Mg _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃	-12	15000
Pb (Zn _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃	140	22000
Pb (Ni _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃	-120	4000
Pb (Co _{1/3} Nb _{2/3}) O ₃	-70	6000
Pb (Fe _{1/2} Nb _{1/2}) O ₃	114	12000
Pb (Mg _{1/3} Ta _{2/3}) O ₃	-98	7000
Pb (Ni _{1/3} Ta _{2/3}) O ₃	-180	2500
Pb (Co _{1/3} Ta _{2/3}) O ₃	-140	4000
Pb (Fe _{2/3} W _{1/2}) O ₃	-30	10000
Pb (Fe _{2/3} W _{1/3}) O ₃	-95	9000
Pb (Mg _{1/2} W _{1/2}) O ₃	39 (AFE)	250
Pb (Co _{1/2} W _{1/2}) O ₃	32 (AFE)	250

高信頼性、低価格が特徴である。LSI（現在5.5V、将来は3.3V以下）の動作電圧が低くなるに伴って、固体電解コンデンサに匹敵する容量体積比の製品も現れている。現在使用されているコンデンサは、温度補償用と高誘電率用に大分類される。

温度補償用コンデンサ材料は一般に $\epsilon_r = 350$ 程度以下で、その温度変化率(TCCの偏差)が小さく、+100～-1,500 (-4,700) ppm/°C のものが自由に得られること、高周波での誘電損失 ($\tan\delta$) が小さいという特徴がある。代表的なものとして、MgTiO₃、Nd₂Ti₂O₇ などがある。

Tab.1 に温度補償用コンデンサ材料とその特性を示す。高誘電率系材料にはチタン酸バリウム系、鉛複合ペロブスカイト系があり、常温での ϵ_r は、1,000～10,000 を示 Vol.9, No.1

Fig.2 Monolithic ceramic capacitor.

す。特に鉛複合ペロブスカイト系は、高誘電率 ($\epsilon_r = 4,000 \sim 10,000$) であり、かつ誘電率温度変化が小さいという特色をもっているため、高誘電率材料として最近普及してきた。その鉛複合ペロブスカイト系材料の特性を Tab.2 に示す。

セラミックコンデンサの小型大容量化については、①高誘電率セラミックの開発-鉛複合ペロブスカイト系材料、②誘電体の薄層化-異常粒成長の抑制と粒径分布の均一化、気孔率の低減、気孔の微細化を目標としたプロセス開発が活発に行われている。

一方、低価格化については、低価格電極の使用-① Ag 系電極の使用：低温焼結誘電体材料の開発（鉛複合ペロブスカイト系）、② 卑金属 (Ni, Cu) 電極の使用：耐還元性のある誘電体材料の開発 (Ba, Sr) O-SiO₂-ZrO₂ 系) がなされている。Fig.2 に Ni 電極を用いたチップ積層コンデンサを示す。

最近では、1005 タイプ (1.0×0.5 mm) の積層チップコンデンサが量産され、実験室的には、0.8×0.4 mm あるいはそれ以下のものもできている（実装技術的な問題を残しているが）。

2.2 厚膜材料

厚膜誘電体は、(アルミナ)基板上に厚膜工法を利用してオーバーコート、クロスオーバー、多層配線の絶縁層、コンデンサなどとして抵抗ペーストと共に、電子回路を構成するのに利用されている。コンデンサを形成するための厚膜材料の特徴を Tab.3 に示す。厚膜コンデンサは、 $\epsilon_r = 10 \sim 100$ 程度の低誘電率系と、 $\epsilon_r = 500 \sim 1,500$ 程度の高誘電率系に分けられる。低誘電率コンデンサは低誘電損失、一定の容量温度係数という特徴を生かし温度補償用に、また高誘電率系コンデンサは高容量を得やすいので、バイパスコンデンサとして用いられる。

厚膜コンデンサを形成するための誘電体ペーストは、誘電体セラミック粉末とガラスフリット（ホウケイ酸ビスマスガラス）の混合物からなるものと、ガラスフリット（ホウケイ酸鉛ガラス）のみのものがある。最近、鉛

Tab.3 Properties of dielectric ceramics paste³⁾

	Dielectric constant (K) 1kHz・25℃	$\tan\delta$ (%) 1kHz・25℃	Thickness (μm)	Firing temperature (℃)
A	8~10	<0.4	45	900~1000
	40~60	<2.0	45	900~1000
	175~325	<5.0	45	950~1050
	350~650	<5.0	45	950~1050
	700~1300	<5.0	45	950~1050
	1500~2000	<5.0	45	950~1050
B	40~60	<2.0	45	875~900
	175~325	<3.0	45	875~900
C	9~12	<0.3	40	850~1050
	35~50	<1.5	40	850~1050
	350~500	<2.0	45	850~1050
	800~1200	<3.5	45	850~1050
	1100~1500	<2.0	45	850~1050

系複合ペロブスカイト ($\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$) 系誘電体材料は 850℃~1,000℃で焼結し、 ϵ_r が 2,000 を超えるという特徴に注目し、この材料の厚膜コンデンサへの応用が現在進められている。

実用するに当たり、多層厚膜方式のみで回路モジュールを作るか、一部チップ部品を採用した混成集積回路にするかは、コスト、大きさ、設計、製造の容易さなどを

Tab.4 Electrical properties of dielectric ceramics for resonator¹⁾

	ϵ_r	$Q \cdot f$ (GHz)	τ_f (ppm/℃)
MgTiO_3 - CaTiO_3	21	55000	0
$\text{Ba}(\text{Sn,Mg,Ta})\text{O}_3$	25	200000	0
$\text{Ba}(\text{Zn,Nb})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn,Ta})\text{O}_3$	30	120000	0
$\text{Ba}(\text{Zr,Zn,Ta})\text{O}_3$	30	100000	0
$(\text{Zr,Sn})\text{TiO}_4$	38	50000	0
$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$	40	35000	0
$\text{BaO-PbO-Nb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	90	5000	0

Tab.5 Comparison of material characteristics of various low temperature cofired multilayered ceramics^{7),8)}

	Cordierite -Glass	Quartz Glass -Glass	Alumina -Glass	$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2	$\text{BaSn}(\text{BO}_3)_2$	ZnO-MgO - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	Alumina a PbO - $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass
Flexural strength (kg/cm ²)	1500	1400	1800	2000	1350	1700	3500
Dielectric constant (1MHz)	5.0	3.9	4.9	6.1	8.5	5.6	7.5
Dissipation factor	0.5%	—	0.5%	0.2%	—	0.1%	0.3%
Thermal Expansion coefficient (℃)	79×10^{-7}	19×10^{-7}	40×10^{-7}	80×10^{-7}	55×10^{-7}	23×10^{-7}	42×10^{-7}

Fig.3 Microwave filter.

考慮して、選択される。

2.3 高周波誘電体材料^{5),6)}

BS, CS など、衛星通信、携帯電話器など移動体通信用に用いられているマイクロ波誘電体共振材料に要求される特性は、誘電損失ならびに誘電率の温度変化の小さいことである。現在得られている材料は $\epsilon_r = 20 \sim 90$, $Q \cdot f$ (GHz) = 5,000~400,000, $\tau_r = 0 \pm 0.1$ ppm/℃に達している。材料系としては、 MgTiO_3 - CaTiO_3 , $\text{BaO-PbO-Nb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系等がある。

Tab.4 に代表的な誘電体共振器材料の特徴を示す。

主に、マイクロ波フィルタ、オシレータに用いられている。Fig.3 にマイクロ波フィルタを示す。

今後は MMIC と厚膜、薄膜多層基板などと組み合わせたモジュールの開発が期待されている。

2.4 (高周波) 基板材料^{7),8),9)}

ハイブリッド IC の高密度化、多機能化に伴って、低温焼結基板材料が開発された。低温焼結基板材料は、850~1,000℃以下で焼結できるので、Cu, Ag, Ag/Pd と同時焼成が可能である。高伝導性の Ag, Cu を使った多層配線、また最近では、抵抗ペーストとの同時焼成、

さらに微小ビアホール技術などが開発され、ペアチップや他のチップ部品との混成集積回路を構成し、小型で多機能なモジュールが開発されつつある。

低温焼結基板材料は、セラミックス-ガラス系 (Al_2O_3 -ガラス、フォスフェイト-ガラス等)、結晶化ガラス系 (コーライト系、 β -スポジューメン系等)、複合酸化合物系 ($\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 等) に大別される。Tab.5 に代表的低温焼結材料とその特性を示す。一般的にはセラミックス-ガラス系が多い。

この材料の応用としては、メモリモジュール、マザーボード、高周波フロントエンド回路など多岐に及んでいる。

この基板の内蔵抵抗としては、 RuO_2 材料で抵抗範囲：100 Ω ~100 k Ω /□、TCR：0 $\pm$ 200 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 、Mo 系材料で抵抗範囲：10 Ω ~100 k Ω /□、TCR：0 $\pm$ 300 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ の特性が得られている¹⁰⁾。

内蔵抵抗をいかに精度良く形成できるか、またはトリミングができるかが今後の課題である。

コンデンサ内蔵については後に述べる。

高周波基板としては、信号の高速処理、クロストークノイズの低減、高周波低損失の要求がある。信号の伝搬遅延時間 (T_d) は、 $T_d = \epsilon_r^{1/2} / c$ で表される。ここで、 ϵ_r = 誘電率、 c = 光速である。前述の式から、信号の高速処理には低誘電率材料が必要である。また、クロストークノイズは誘電率に比例して大きくなる。以上のことから材料としては低誘電率材料が要求される。材料系としては、Qurz ガラス-ガラス、コーライト-ガラス、 $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (BAS) 等がある。これら材料は、誘電率が6以下で、Cu、Ag/Pd (Ag 含有率が高い) cofire が可能である。

主として、高速コンピュータのCPU基板として用いられている。この基板は、Si 半導体のペアチップを実装するので、Si と同じ熱膨張係数 ($3.5 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$) をもつ必要がある。

2.5 高周波多層デバイス材料^{11),12),13)}

移動体通信、光通信の発展と共に、そこに使用される電子部品の小型化、高周波化、高信頼性に應えるために高周波多層デバイス材料がある。

この材料に要求される特性は高誘電率 ($\epsilon_r > 10$) で誘電損失が低く、しかも低抵抗材料 (Cu or Ag) と cofire できることである。上記の特徴を備える材料として、 $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ 系 (BSSZ)、 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ + ガラス (CZ 系)¹⁴⁾ があげられる。その特性は、BSSZ： $\epsilon_r = 14$, $\tan \delta = 5 \times 10^{-4}$, $\text{TCC} < 0 \pm 30$ ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 、CZ 系： $\epsilon_r = 25$, $\tan \delta = 6 \times 10^{-4}$, $\text{TCC} < 0 \pm 10$ ppm/ $^{\circ}\text{C}$ で、両材料は

Vol.9, No.1

Fig.4 Chip monolithic LC filter.

Cu と cofire 可能である。

これらの材料の応用としては、移動体通信 (自動車電話、携帯電話、コードレス電話、MCA ページャ等) の高周波フィルタがある。

Fig.4 に携帯電話用バンドパスフィルタ (1.9 GHz、チップ積層フィルタ) を示す。

3. 誘電体材料の将来の展望

3.1 コンデンサ材料

電子回路の小型化をさらに進めるためには、チップ部品の実装上の限界があつて、今後は、厚膜技術と薄膜技術の融合と、LSI の技術を導入するような方向に展開するであろう。

3.1.1 薄膜材料¹⁵⁾

コンデンサを小型化するひとつの方法として薄膜工法がある。現在、薄膜コンデンサ材料としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 などが使用されている。成膜方法としては、スパッタ、蒸着、陽極酸化等が用いられている。薄い誘電体膜を使用する場合、膜中に存在する欠陥の影響度合いが大きくなり絶縁強度が低下する。そこで、絶縁層を複層構造にすることにより欠陥を少なくして安定なコンデンサを形成している。

複層構造のコンデンサの例として、

① $\text{Au}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$

誘電体膜厚：2,000~4,000 Å

$\epsilon_r = 26$, $\tan \delta = 0.002 \sim 0.010$

$\text{TCC} : +200$ ppm/ $^{\circ}\text{C}$

容量密度：500~100 $\mu\text{F}/\text{m}^2$ 、安定性：5 %

② $\text{AuNiCr}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ 、金属/ $\text{SiO}_2\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$

などがある。

チップ HIQ コンデンサの構造を Fig.5 に示す。

薄膜コンデンサはまた、LSI (DRAM 用) に用いられ

Fig.5 Structure of capacitor made by thin-film method.

る。このコンデンサの材料としては、 SrTiO_3 ($\epsilon_r = 230$, $t = 53 \text{ nm}$) をイオンビームスパッタにより作られる¹⁶⁾。

1Mbit 以下の DRAM では、素子内に形成した SiO_2 薄膜コンデンサで充分記憶状態を保持できたが、16 メガ以上の DRAM では、必要な記憶保持力をもたせるために、さらに大きな誘電率をもったコンデンサが要求され、現在、高誘電率薄膜材料を Si-DRAM 以上に形成する研究が精力的に進められている。

3.1.2 内蔵コンデンサ材料^{17),18)}

電子機器の高密度化、多機能化を目的に、コンデンサを内蔵したコンデンサ内蔵多層基板の開発がなされている。コンデンサ内蔵の方法としては、グリーンシートで形成する（シート積層法）、印刷で形成する（印刷法）がある（Fig.6 参照）。シート積層法は高容量には有利で印刷法は形成が容易というメリットがある。

シート積層法で使用される誘電体材料には、Pb 系複合ペロブスカイト ($\epsilon_r \approx 3000$, TCC: $+5 \sim -55\%$, $\tan\delta < 3\%$, 容量偏差: $200 \text{ nF} \rightarrow 10\%$ 以下) がある。

印刷法に使用される誘電体材料には、Pb 系複合ペロブスカイト (TCC: $+5\% \sim 30\%$, $\tan\delta = 1\%$, 容量: $60 \text{ nF}/\text{cm}^2$), BaTiO_3 - SrTiO_3 系 ($\epsilon_r = 1,000$, $\tan\delta = 1.2\%$, TCC: $\pm 15\%$) がある。

内蔵コンデンサも内蔵抵抗と同様、いかに精度良く形成できるか、またはトリミングができるかが今後の課題である。

商品への応用として、水晶発振器、アクティブフィルタ、VCO 等がある。

また、小スペース実装という点から、コンデンサはパ

ンプ、ワイヤボンディングによる基板への実装、およびコンデンサのネットワーク化が考えられる。このネットワーク化において考慮すべき点は、コンデンサ-コンデンサ間の不要結合容量対策であり、いかに良いアイソレーションを取るかという点がポイントとなる。

インダクタンスとの複合についての要求も強く、フェライト層、誘電体層、絶縁体層とを反応させないで同時焼成する技術も精力的に行われ、二、三の材質についてはすでに成功し、LC 回路モジュールとして量産化されている¹⁹⁾。

3.2 高周波誘電体材料

高周波の使用周波数帯がミリ波領域 (30 GHz 以上) へ広がる中で、誘電体共振器材料はより大きな $Q \cdot f$ (GHz) の値をもつことを要求される。 $\text{Ba}(\text{Mg} \cdot \text{Ta})\text{O}_3$ を主成分とした材料が期待されている (現時点では上記材料で $\epsilon_r = 25$, $Q \cdot f = 400,000$ (GHz) の値が得られている)。

3.3 高周波基板材料

今後、信号の高周波処理をさらに進める中では、半導体は Si より GaAs へと移行し、これに伴って基板に要求される特性は以下の通りである。

- ①より低誘電率 ($\epsilon_r < 3$)
- ②GaAs と同等の熱膨張係数 ($4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 液体窒素温度～室温)
- ③Cu or Ag との cofire が可能

低温焼結材料を用いて誘電率を下げるためにはセラミックス中に空孔を形成し、GaAs と同等の熱膨張係数を得

Fig.6 Typical structure of green sheet method and paste printing method¹⁷⁾

るため、セラミック材料組成の再検討がなされる必要がある。

3.4 高周波デバイス材料

今後、高周波デバイス材料も高周波誘電体材料と同様小型化、高周波化のために低損失が要求される。しかし、高周波デバイス材料は多層構造をもつという特徴から、低温焼結材料である必要がある。そのため、 $\epsilon_r = 100$, $\tan\delta = 1 \times 10^{-3}$ (GHz) が限界ではないかと考えられる。

以上のように新しい誘電体セラミックス材料の開発が進み、それによりさらに広範囲に応用が展開されるであろう。

4. ま と め

誘電体材料に要求される特性はいろいろと異なるが、電子機器部品の動向から考えて、小型化、高容量化、高周波化、高信頼性化の対応が必要である。

一方、微小容量のコンデンサは今後 HIC に内蔵されることが考えられるが、誘電体セラミックスの開発と実装形態を踏まえて共存することになるであろう。

参 考 文 献

- 1) 坂部行雄：(社) 未踏科学技術協会新超伝導材料研究会, NSMF News No.32
- 2) 坂部行雄：化学工業, 第 54 巻第 7 号, p.485 (1990)
- 3) 日本電子工業振興協会：実装材料調査報告 2, p.191 (1988)

- 4) 日本マイクロエレクトロニクス協会編：IC 化実装技術, p. 27 (1980)
- 5) 日本電子工業振興協会：実装材料調査報告書 2, p.79 (1988)
- 6) 日本電子工業振興協会：実装材料調査報告書 2, p.85 (1988)
- 7) NIKKEI ELECTRONICS, 1988 年 8 月 22 日号, p.140.
- 8) 脇野喜久男：信学技法, Technical Report of Ieice (1992)
- 9) H.Mandai et al. : IMC 1986 Proceeding, p.61 (1986)
- 10) 西川敏夫：電気情報関連学会連合大会 (1990)
- 11) New Ceramics, No.2, p.76 (1992)
- 12) 電波新聞, 1991 年 6 月 27 日号
- 13) H.Mandai et al. : Ceramic Science & Technology Congress Proceedings, p.391 (1990)
- 14) H.Mandai et al. : The 3rd International Ceramic Science & Technology Congress (1992)
- 15) 日本マイクロエレクトロニクス協会編：IC 化実装技術, 工業調査会, p.58 (1980)
- 16) NIKKEI MICRODEVICES, 1991 年 6 月 27 日号, p.78
- 17) 上赤日出人：サーキットテクノロジー, Vol.6.No.1, p. 28 (1991)
- 18) 井上芳樹他：第 1 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム (1985 年 7 月, 東京), p.73
- 19) 野村武史：日本セラミック協会, 第 41 回電子材料研究会, p.1 (1990)

【執筆者紹介】

萬代治文 (まんだい はるふみ)

昭和 43 年大阪大学基礎工学部卒業。同年㈱村田製作所入社。以来、エレクトロセラミックスの研究、開発に従事。現在、多層商品部部長。

脇野喜久男 (わきの きくお) 当協会正会員

昭和 25 年大阪大学理学部卒業。同 27 年㈱村田製作所入社、同 54 年同社専務取締役。現在、同社常任顧問。工学博士, IEEE フェロー