研 究

LTCC用ガラスセラミックス材料の焼結挙動に及ぼすフィラー粒径の影響

宮内 泰治, 嵐 友宏

TDK (株)基礎材料開発センター, 〒286-8588 成田市南羽鳥松ヶ下570-2.

The Particle Size Effect of Filler on Sintering Characteristics in Glass-Ceramics

Yasuharu Miyauchi and Tomohiro Arashi

Materials R&D Center, TDK Co., 570-2 Matsugashita Minamihatori, Narita 286-8588.

Received December 22, 2004

SYNOPSIS

The influence of TiO_2 filler particle size on sintering behavior was investigated in glass-ceramics designed for low temperature co-fired ceramics (LTCC). The composition consisted of: 0.15 vol Al_2O_3 -0.15 vol TiO_2 -0.70 vol glass (Sr-Mg-Ca-Si-Al-B-O), with Al_2O_3 and TiO_2 being used as filler. Several average particle sizes of TiO_2 were used while the average sizes of the Al_2O_3 and the glass were kept constant. As the particle size of TiO_2 decreased, the sintering temperature increased. The origin of this effect formed the basis for this investigation. The density and crystal phases of the glass ceramics were not affected by a change in the TiO_2 particle size. However, a change in viscosity was observed; as the TiO_2 average particle size decreased, the viscosity of the glass-ceramics increased. This effect was explained by the ability of the smaller particles to more effectively obstruct glass liquidity.

KEY WORDS

LTCC, Glass-ceramics, Al_2O_3 , TiO_2 , Sintering

1 結 言

近年, 携帯電話をはじめとして近距離無線通信機器の需要は拡大の一途をたどっている^{1,2)}. また, より多くの情報を伝達するため, 高周波化が進んでいる. このような流れのなかでこれらの機器には小型化, 低損失化が求められてきている. LTCCはこれらの要求に答え, フィルターをはじめとする受動部品として多く用いられている. さらに, LTCCは単機能部品に限らず, 複数の機能を果たす高周波モジュール部品としても拡大しつつある. LTCCとはLow Temperature Co-fired Ceramicsの頭文字をとったもので, 電極としては損失を抑えるために導電率が高いAg, Cuが用いられる. しかしながら, それらの電極と誘電体とを同時焼成するためには, 電極材料の融点(Agであれば960 °C)より低い温度で焼成する必要がある.

LTCC材料は大きく3つに分類できる³⁾. 1つ目はガラスセラミックス系であり, 低温焼成化のため, ガラスの粘性流動機構を用いて焼結するものである⁴⁾. この中でセラミックスはフィラーとして用いられ, その役割は保形性, 高強度化である. 2つ目は結晶化ガラスセラミックス系であり, これはガラスを焼成温度で再結晶させたもので, ガラスセラミックス

よりも高い品質係数が得られる. 3つ目はセラミックス系であり, 添加物等で低温焼結できるようにしたもので, これも高い品質係数が得られる. 本研究ではこのうちのガラスセラミックス系においてフィラー粒径の影響について調査した. フィラー粒径の焼結挙動への影響について考察し, 合わせて電気特性, 強度の結果を示す.

2 実験方法

ガラスとしてはSr系ガラス, フィラーとしては Al_2O_3 と TiO_2 を用いた. 検討した組成は次の通りである.

0.15 vol TiO_2 -0.15 vol Al_2O_3 -0.70 vol ガラス
(Sr-Mg-Ca-Si-Al-B-O)

出発原料のガラスおよび Al_2O_3 の平均粒径は一定にし, TiO_2 の平均粒径を任意に変えて, その影響について調査した. 各出発原料の平均粒径はマイクロトラックを用いて測定し, その結果を次に示す.

ガラス: 1.7 μm , Al_2O_3 : 1.2 μm , TiO_2 : 0.26, 0.53, 1.46, 2.16 μm

まず, TiO_2 , Al_2O_3 , ガラスおよびシートの保形性を得るためにアクリル系樹脂と可塑剤, 分散剤ならびにエタノール, トルエンの溶剤を所定量秤量し, アルミナボールを用いてボールミル混合した. その後, ドクターブレード法を用いて, 焼成後 $80\mu\text{m}$ になるような厚さでシートを作製した. そして, これを10枚積層した. 得られた積層体の収縮挙動をTMAによって測定した. TMAの測定には横型を用い, 荷重を5gとした. 一方, ベルト炉を用いて 900°C -15 minの条件で焼成し, 焼結体を得た. 組織観察のためにはSEM-EDSを用いた. また, 結晶相の確認のためにはXRDを用いた. 成形体密度は寸法より求め, 焼結体密度はアルキメデス法を用いた. さらに, たわみ量を測定した. その測定方法をFig.1に示す. この図は治具を横から見たものであり, 前述と同様に作製した $55 \times 10\text{mm}$ の積層体を図のように置いて, 所定の温度で熱処理を行った. そして, 室温まで冷却した後, 図に示すように治具と接している面から最大にたわんだ部分の長さを, たわみ量として測定した. また, 電気特性は摂動法を用いて, 1.9GHz での ϵ_r , Q の測定を行った. 摂動法は空洞共振器に試料を挿入し, その前後の共振の変化から ϵ_r , Q を求める方法である. また, 3点曲げ強度をJIS R1601に従い測定した.

3 結果および考察

粒径の異なる4種類の TiO_2 で作製したシートの温度に対する収縮率をFig.2に示す. どの試料も 800°C から収縮が開始したが, その後の挙動には違いが認められた. 収縮率が10%になる温度を比較すると, 最も低温で到達したのは粒径が $2.16\mu\text{m}$

Fig.1 Method of deflection measurement.

Fig.2 Shrinkages in samples with different TiO_2 particle sizes as a function of temperature.

であり, 温度は 884°C , 粒径が小さくなるほど温度が高くなり, 粒径が $0.26\mu\text{m}$ の場合, 905°C であった. このようにガラスセラミックスのフィラー粒径が小さくなるほど, 収縮挙動が高温側へ移動してゆくことがわかった. この原因を明らかにするために密度およびXRDによる結晶相の確認, SEMによる組織観察を行った.

TiO_2 の粒径による到達密度の違いが考えられるため, 積層後の成形体と焼結体の密度を測定した. その結果をFig.3に示す. 成形体の密度は TiO_2 の粒径の影響を受けず, どの試料も $1.89 \sim 1.90\text{g/cm}^3$ であった. また, 焼結体密度においても粒径によって違いはみられず, 3.25g/cm^3 であった. このことから, 収縮挙動の違いは到達密度の違いによるものではないことがわかった.

次にX線回折による焼成後の結晶相の確認を行った. その結果をFig.4に示す. TiO_2 の粒径による違いは見られず, いずれの試料においてもガラスによるハローパターン, フィラーとして加えた Al_2O_3 , TiO_2 以外の結晶相は確認されなかった. 次に, 各焼結体の熱膨張率を測定した. その結果をFig.5に示す. これも TiO_2 の粒径の影響を受けておらず, 熱膨張率, ガ

Fig.3 Green and sintered densities as a function of TiO_2 average particle size.

Fig.4 X-ray diffraction patterns of as-sintered samples with a TiO_2 average particle size of: (a) 0.26 , (b) 0.53 , (c) 1.46 and (d) $2.16\mu\text{m}$.

Fig.5 Expansivity in samples with different TiO_2 particle size as a function of temperature.

Fig.6 SEM images of as-sintered samples with a TiO_2 average particle sizes (a) 2.16, (b) 1.46, (c) 0.53 and (d) 0.26 μm .

ラス転移点とも同等の値であった。特に細かい TiO_2 を用いたことによるガラス成分等との反応は見られなかった。

次に焼結体のSEM写真をFig.6に示す。また、出発原料のSEM写真をFig.7に示す。焼結体の組織は TiO_2 の粒径により大きな違いがみられた。 TiO_2 粒径2.16 μm を用いた試料はマトリックス中に1~3 μm の粒子が存在していた。EDS測定の結果、マトリックスはガラスであり、フィラーは Al_2O_3 と TiO_2 であった。1.46 μm の TiO_2 を用いた試料では使用する TiO_2 の粒径が小さくなるため、小さい粒子が増えているが、2.16 μm の TiO_2 を用いた場合とほぼ同様であった。次に0.56 μm の TiO_2 を用いた試料ではガラスが2~6 μm の粒子を形成しており、その周りに TiO_2 の粒子が存在していた。さらに細かい0.26 μm ではガラスの粒径が4 μm 以下となっていた。これはFig.7に示した出発原料のガラスの大きさ並びに形状からもわかる通り、ガラス粒子1~2個分に等しい。

以上のことから収縮挙動が高温側へ移動する原因として次のことが考えられる。Fig.8にそのモデルを示す。粒径が大きい

Fig.8 Sintering behavior model in the cases of coarse and fine average particle size.

Fig.7 SEM images of the raw materials: (a) glass, (b) Al_2O_3 , (c-f) TiO_2 with an average particle size of 2.16, 1.46, 0.53 and 0.26 μm respectively.

Fig.9 Deflection as a function of TiO₂ average particle size: (a) sintering at 850 °C for 15 min (b) sintering at 900 °C for 15 min.

Fig.10 ϵ_r and Q as a function of TiO₂ average particle size.

い場合、例えば2.16 μmの粒子を用いた場合、焼結過程においてガラスはその本質である粘度によって、それ自身が自由に変形し、空孔を埋めていくことができる。しかしながら細かい粒子を用いた場合、例えば0.26 μmの粒子を用いた場合、ガラス粒子の周りを細かいTiO₂粒子が覆っており、焼結過程において、この粒子がガラス自身の自由な変形の障害となる。そのため、収縮挙動が高温側へ移動すると考えられる。

これが原因であるとする収縮過程のある温度で粘度を比較した場合、TiO₂の粒径が小さくなるほど、粘度が低くなる傾向にあると考えられる。そこで、粘度はFig.1に示した治具を用いて、所定の温度に加熱してたわみ量で評価した。たわみ量が大きい場合は粘度が低く、逆に小さい場合は粘度が高い

ことが示される。測定は850 °C15分保持と900 °C15分保持で行った。その結果をFig.9に示す。850 °Cのたわみ量はTiO₂が0.26 μmの粒径において0.12 mmであり、粒径が大きくなるほどたわみ量は大きくなり、2.16 μmを用いた場合では0.32 mmであった。また、850 °Cの写真から試料の長さの違いがあり、0.26 μmのTiO₂を用いた場合が最も長く、粒径が大きくなるほど短くなっており、焼結が進んでいることがわかる。これはTMAの結果と一致している。また、900 °Cの場合のたわみ量でも写真からも明らかなように、TiO₂の粒径0.26 μmが最も小さく1.14 mmであり、粒径が大きくなるほどたわみ量も大きくなり、2.16 μmを用いた場合では1.97 mmであった。以上のことからTiO₂の粒径が大きくなるほどたわみ量が大きくなっており、粘度が低くなっていることがわかる。これらの結果から、TiO₂の粒径が小さくなるほど粘度が高くなっており、先に述べたように収縮過程においてフィラー粒径が小さくなるほどガラスの粘性流動の障害となり、収縮が高温側へ移動することが示された。

次に電気特性について述べる。摂動法を用いて測定した1.9 GHzにおける ϵ_r と Q の結果をFig.10に示す。 ϵ_r は、もし反応による新たに生じる結晶相がない場合、Al₂O₃、TiO₂並びにガラスのそれぞれの ϵ_r から体積の対数混合則で求められる。Fig.4の結果からも明らかなように、いずれの粒径のTiO₂に対しても新たに生じる結晶相がないために、 ϵ_r はTiO₂の粒径に対して変化がなくほぼ一定であった。また、 Q についても ϵ_r と同様のことが言えて、粒径による影響はなくほぼ一定の値であった。

Fig.11 Three point bending strength as a function of TiO₂ average particle size.

次に3点曲げ強度の結果をFig.11に示す。Fig.6に示したようにTiO₂の粒径により、組織に大きな違いがみられたために、強度に違いがあるのではないかと考えられた。しかしながら、強度はFig.11からTiO₂の粒径による影響は見られずほぼ一定であった。ガラスのみの強度は約100MPaであるが、本ガラスセラミックスにおいては250MPaあった。本実験の範囲内でのフィラー粒径では、これもTiO₂、Al₂O₃、ガラスの体積比により決まると考えられる。

4 結 論

本研究によって次のことが明らかになった。

- (1) ガラスセラミックス材料において、フィラー粒径を細かくすることにより、収縮挙動が高温側へ移動することがわかった。
- (2) この原因はフィラー粒径が小さくなるにつれ、ガラス軟化点以上での粘度が高くなったため、ガラスの軟化流動が阻害されたためと考えられる。
- (3) TiO₂粒径の違いによる焼結密度の違い、存在する結晶相等の違いは確認されなかった。
- (4) ϵ_r 、 Q 並びに強度はTiO₂の粒径の影響を受けず、ほぼ一定であった。

文 献

- 1) H.Ohsato, T.Tunooka, M.Ando, Y.Ohishi, Y.Miyauchi and K.Kakimoto: "Millimeter-wave Dielectric Ceramics of Alumina and Forsterite with High Quality Factor and Low Dielectric Constant", J. Korean Ceram. Soc., 40(2003)350.
- 2) Y.Imanaka: "Material Technology of LTCC for High Frequency Application", Mater. Integration, 15(12)(2002)44-48.
- 3) K.Kawamura and M.Inoue: "Recent Advantage of High Frequency LTCC Materials and their Applications", Function & materials, 24(6)(2004)57-63.
- 4) S.Mizuta and K.Komoto: Ceramic Zairyou, Tokyodaigaku-syuppankai, (1986)186.