

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4967388号
(P4967388)

(45) 発行日 平成24年7月4日 (2012. 7. 4)

(24) 登録日 平成24年4月13日 (2012. 4. 13)

(51) Int. Cl.

F I

H O 5 K 3 / 4 6 (2 0 0 6 . 0 1)

H O 5 K 1 / 0 3 (2 0 0 6 . 0 1)

H O 5 K 3 / 4 6 T

H O 5 K 1 / 0 3 6 1 O D

H O 5 K 3 / 4 6 H

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-70599 (P2006-70599)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成18年3月15日 (2006. 3. 15)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2007-250728 (P2007-250728A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成19年9月27日 (2007. 9. 27)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成21年2月6日 (2009. 2. 6)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	齊藤 隆一
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニクス株式会社 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック積層デバイスの製造方法およびセラミック積層デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも B a - 希土類元素 - T i - B i - O を含むセラミック粉末である第一成分と、
S i - アルカリ土類金属 - L a - O 系のガラス粉末である第二成分とを混合して混合粉を得る混合工程と、

前記混合粉にバインダおよび可塑剤を加えて混合、分散してセラミックスラリーを得る混合分散工程と、

前記セラミックスラリーからなるセラミックグリーンシートを成形するシート成形工程と、

前記セラミックグリーンシートに A g ペーストを所望のパターンで印刷する A g ペースト印刷工程と、

前記セラミックグリーンシートを所望枚数積層して積層体を得る積層工程と、

前記積層体を 1 0 v o l % 以下の酸素濃度で、かつ 9 0 0 以上 9 4 0 以下の温度で焼成する焼成工程とを備えたセラミック積層デバイスの製造方法。

【請求項 2】

前記混合工程において、第三成分として Z n O を添加する請求項 1 に記載のセラミック積層デバイスの製造方法。

【請求項 3】

少なくともセラミックと、 S i を含有するガラスとを含み、 A g を含む内部電極を有したセラミック積層体を焼結してなるセラミック積層デバイスであって、

10

20

前記セラミック積層体が 10 vol % 以下の酸素濃度で、かつ 900 以上 940 以下の温度で焼結されることにより、

前記 Ag を含む内部電極からの距離が 5 μ m 以下の範囲における Si 元素濃度 (A) と、前記 Ag を含む内部電極からの距離が 5 μ m より離れた範囲における Si 元素濃度 (B) の比である (A) / (B) が、2 以下になるように構成されたことを特徴とするセラミック積層デバイス。

【請求項 4】

少なくともセラミックと、Si を含有するガラスと、ZnO とを含み、Ag を含む内部電極を有したセラミック積層体を焼結してなるセラミック積層デバイスであって、

前記セラミック積層体が 10 vol % 以下の酸素濃度で、かつ 900 以上 940 以下の温度で焼結されることにより、

前記 Ag を含む内部電極からの距離が 5 μ m 以下の範囲における Zn 元素濃度 (A) と、前記 Ag を含む内部電極からの距離が 5 μ m より離れた範囲における Zn 元素濃度 (B) の比である (A) / (B) が、4 以下になるように構成されたことを特徴とするセラミック積層デバイス。

【請求項 5】

前記 Ag を含む内部電極の焼成後の厚みが 15 μ m 以上の電極層を少なくとも一層以上含むことを特徴とする請求項 3 または請求項 4 に記載のセラミック積層デバイス。

【請求項 6】

前記 Ag を含む内部電極の焼成後の厚みが 10 μ m 以下の電極層を少なくとも一層以上含むことを特徴とする請求項 5 に記載のセラミック積層デバイス。

【請求項 7】

前記ガラス中に ZnO を含有することを特徴とした請求項 3 または請求項 4 に記載のセラミック積層デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セラミック積層デバイスの製造方法およびセラミック積層デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やワイヤレス LAN 等で使用されるマイクロ波領域の電磁波を利用する通信技術の発展に伴い、機器の小型化への要望がますます高くなっている。これら端末機器の小型化を実現するためには、機器を構成する高周波フィルタや共振器などの高周波デバイスを小型化する必要がある。

【0003】

このような高周波デバイスの内のひとつに積層誘電体フィルタがある。積層誘電体フィルタは誘電体磁器からなるセラミック積層体の内層部分にコンデンサやストリップラインを形成する内部電極を適宜配置することにより形成されるものであり、高周波デバイスの大きさにおいて同じ共振モードを利用する場合、使用する誘電体材料の比誘電率 (ϵ_r) の平方根に逆比例するため、小型の共振デバイスを作製するには、高い比誘電率を有する材料が必要となる。

【0004】

また、誘電体磁器材料に求められる他の特性としては、高周波領域で低損失であること、すなわち Q 値が高いことや周波数の温度特性 TCF が小さいことなどがあげられる。ここで Q 値とは、誘電損失 $\tan \delta$ の逆数を言う。これにより、挿入損失が小さく、温度安定性に優れた、高性能なフィルタを実現することが可能となる。

【0005】

一方、高周波デバイスの小型化を図るために、導体と誘電体磁器組成物を積層構造にし、なおかつ高性能なデバイスを得ようとする試みが行われている。この時、導体は特にマ

10

20

30

40

50

マイクロ波領域で使用する場合、高い導電率が必要であるため、A gまたはそれらの合金等を使用することが主流となっている。A gは金属中で最も高い導電率を有するため、高周波用途で使用する場合には非常に有利である。しかし、上記のように導体と誘電体磁器組成物とを積層構造にする場合、内部電極と誘電体磁器とを同時に焼成する必要がある為、誘電体磁器においては、内部電極を形成する導体金属が溶融せず、かつ酸化しない焼成条件で緻密に焼結する材料が要求される。すなわち、用いる導体金属の融点以下、A gを用いる場合であればA gの融点(961)以下の温度で焼結可能であることが求められる。このような材料の一例として、従来よりBa - Re - Ti - O系(ただし、Reは希土類元素)に各種添加物やガラス等を添加することによって焼結温度を下げつつ、高誘電率、高Q値、TCFが小さい誘電体磁器が得られることはよく知られている(例えば特許文献1、2、3参照)。

10

【特許文献1】特開平8 - 55518号公報

【特許文献2】特開平11 - 209172号公報

【特許文献3】特許第2786977号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、前記従来例に示すようにBa - Re - Ti - Bi - O系磁器は添加物やガラス等を添加することにより、A gと同時に焼成可能な900程度で焼結できるものの、セラミック積層デバイスを形成した場合、焼成時にA gと反応した結果、電極幅や厚みが設計値より小さくなり、十分に特性が得られなかったり、ガラスや添加物の成分であるSiやZn、またはそれらの複合酸化物等が電極近傍に偏析することで、デバイスとしてのQ値が低下し、損失が大きくなりやすいという問題点を有していた。

20

【0007】

そこで、本発明はこれらの上記課題を解決するため、誘電体磁器とA g電極との反応をできるだけ抑制するとともに、ガラスや添加物の成分であるSiやZn、またはそれらの複合酸化物等が電極近傍に偏析することを抑制することによって、Q値が高く、低損失のセラミック積層デバイスの製造方法およびセラミック積層デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

上記目的を達成するために本発明は、少なくともBa - 希土類元素 - Ti - Bi - Oを含むセラミック粉末である第一成分と、Si - アルカリ土類金属 - La - O系のガラス粉末である第二成分とを混合して混合粉を得る混合工程と、前記混合粉にバインダおよび可塑剤を加えて混合、分散してセラミックスラリーを得る混合分散工程と、前記セラミックスラリーからなるセラミックグリーンシートを成形するシート成形工程と、前記セラミックグリーンシートの上面にA gペーストを所望のパターンで印刷するA gペースト印刷工程と、前記セラミックグリーンシートを所望枚数積層して積層体を得る積層工程と、前記積層体を10vol%以下の酸素濃度で、かつ900以上940以下の温度で焼成する焼成工程とを備えたセラミック積層デバイスの製造方法としたものである。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明のセラミック積層デバイスの製造方法およびセラミック積層デバイスによれば、900前後の低温で焼結でき、比誘電率およびQ値が高い誘電体磁器において、A gを内部電極としてセラミック積層デバイスを形成した場合においても、焼成時のA gとの反応性を低く抑えられるため、デバイスとして高いQ値を保つことができ、低損失化が可能となる。その結果、小型で優れた特性を有し、特性ばらつきの少ないセラミック積層デバイスを安定して得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

50

以下、本発明の一実施の形態におけるセラミック積層デバイスの構成および製造方法について説明する。

【0011】

出発原料には化学的に高純度（99重量%以上）である BaCO_3 、 Nd_2O_3 、 TiO_2 および Bi_2O_3 を用いた。原料の純度補正を行った後、組成を $x\text{BaO} - y\text{Nd}_2\text{O}_3 - z\text{TiO}_2 - w\text{Bi}_2\text{O}_3$ （ $x + y + z + w = 100$ 、 x 、 y 、 z 、 w はそれぞれモル比である）で表した場合、 $12 \leq x \leq 16$ 、 $12 \leq y \leq 16$ 、 $65 \leq z \leq 69$ 、 $2 \leq w \leq 5$ の組成範囲であることが好ましい。なお、ここでは希土類として、 Nd_2O_3 を使用した Nd 以外の酸化物である La_2O_3 、 Sm_2O_3 等、他の希土類酸化物を使用してもよい。また Nd の一部を他の希土類元素で置換することも可能である。上記粉末と純水とを、ボールミル中で18時間混合した。混合後、スラリーを乾燥し、アルミナ坩堝にいれ、 $1200 \sim 1400$ の温度で2時間仮焼した。この仮焼粉を解砕した後、前述のボールミルで粉碎、乾燥させ、第1成分の粉末とした。

【0012】

次に第2成分として用いるガラス粉末の合成について述べる。出発原料には SiO_2 、 H_3BO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 MgO 、 BaCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Li_2CO_3 、 ZnO 等の原料を用いた。原料の純度補正を行った後、所定の組成となるように秤量した。これらの粉体をVブレンダーにより混合した後、白金または白金ロジウム坩堝にいれ、 $1400 \sim 1600$ の温度で溶融し、ツインローラーにより急冷を行い、ガラスカレットを作製した。得られたカレットをボールミルで8時間粉碎し、乾燥後、第2成分の粉末とした。合成した第2成分の組成は Si -アルカリ土類金属- La - O 系のガラスであって、 SiO_2 が33～46重量%、 BaO が30～37重量%、 La_2O_3 が8～12重量%の組成であることが好ましい。なお、上記 BaO は CaO 、 MgO 、 SrO 等であってもよい。また、上記以外に Al_2O_3 、 Li_2O 、 B_2O_3 、 ZnO 等を含有していてもよい。上記組成範囲にすることにより、焼成中に結晶化し、第二相として BaSi_2O_5 や $\text{Ba}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ 等の結晶相が析出することにより、焼成後の材料の Q 値が高くなるばかりでなく、 La を含有していることで高温における粘性が低く、その結果ガラスの流動性が増すため液相焼結がすすみやすくなるという特徴を備えている。また、ここでは一例として上記ガラス組成系を示したが、これ以外のガラスであっても、類似する効果を示すものならば使用可能である。

【0013】

なお、第1成分、第2成分の粉末を80：20の重量比になるように秤量した後、さらにこの混合粉末に第3成分として ZnO を混合粉100に対して5重量部添加し、ボールミルで湿式混合・粉碎し、粉碎粉を作製した。なお、 ZnO を第2成分であるガラス中に添加することも可能である。そうすることにより、ガラス自身の軟化点を下げることが可能となり、低温焼成化に寄与する。また、場合によっては第3成分の添加が不要となる。第1、2成分を上記組成範囲にすることにより、比誘電率が高く、 Q 値が大きく、 TCF が0ppm/ に近く、かつ900 程度の温度で焼成可能なセラミック磁器組成物とすることが可能となる。

【0014】

上記第1成分、第2成分および第3成分よりなる粉碎粉に、ポリビニルブチラールやアクリル樹脂等のバインダおよび可塑剤さらには有機溶剤を加えて混合・分散してセラミックスラリーとし、ドクターブレード法やダイコーティング法等によりPETフィルム等のベースフィルムの上に前記セラミックスラリーを塗布することによってセラミックグリーンシートを作製した。上記セラミックグリーンシート上に Ag ペーストを用いてスクリーン印刷により所望の電極パターンを印刷し、これらを所望枚数積層し、熱圧着することによって、内層もしくは表層に電極パターンを有するグリーンシート積層体を形成した。この積層体を10vol%以下の酸素含有雰囲気において、 $900 \sim 940$ の温度で焼成することによって、焼成後の寸法が横2.5mm、縦2.0mm、厚み1mmのセラミック積層デバイスを形成した。焼成の雰囲気については、 N_2 、 Ar 、 CO_2 、 O_2 、 H_2 等

のガスにより調節する。なお、酸素濃度についてはジルコニアセンサ等でモニタを行った。このようにして作製したセラミック積層体を断面研磨し、波長分散型X線マイクロアナライザ(WDS)の点分析によって、Si、Znの元素分析を行った。焼成前のセラミック積層体の分解斜視図を図1に、焼成後のセラミック積層体の断面図を図2に示した。ただし、外部電極等は省略している。図1は、本デバイスの積層構成の一例としてストリップライン電極3を誘電体層であるセラミックグリーンシート1で挟み、シールド電極2と入出力結合、あるいは周波数調整用のキャパシタ等を形成している内部電極4を内蔵したトリプレート型の構造を有する積層誘電体フィルタの例を示した。単独では共振器としてしか機能しないストリップライン電極を相互に電磁界結合させることでバンドパスフィルタを形成している。図2において、ストリップライン電極6は同一形状であるならば、厚みができるだけ厚い方が共振器のQ値が高くなり、フィルタとしてのロスは小さくなることが知られている。しかし、セラミック積層デバイスにおいて、内部電極の厚みを厚くすると、誘電体層との熱膨張係数の差により、誘電体素体中にクラックが生じたり、誘電体層と内部電極との間に隙間が生じたりするため、デバイス信頼性の面で不具合が生じる。素体のクラック抑制と、フィルタの電気特性とを両立させるためには、電極厚み15 μm以上35 μm以下であることが好ましい。

【0015】

一方、シールド電極7は上記ストリップライン電極とは対照的にできる限り薄くすることが好ましい。シールド電極の役割としては、これにより電磁界的にフィルタ全体がシールドされているため、外部の影響等によりフィルタ特性の変化を防ぐことができるというものである。よって、上記性質上、非常に大面積を必要とする。しかしながら、この電極の厚みが厚いと、積層圧着時にセラミックグリーンシートが電極厚みを吸収できずに積層不良が生じてしまい、焼成後のデラミネーション等の原因となる場合が非常に多い。本発明によるセラミック積層デバイスにおいてはシールド電極の焼成後厚みを7 μmと薄く形成した場合に、焼成後にデラミネーション等は見られず、デバイスとしての十分なシールド効果も得ることが確認できた。なお、積層時の積層性とシールド効果を両方満足するためには、電極厚みは1 μm以上10 μm以下であることが好ましい。

【0016】

図3には図2における電極近傍の拡大図とWDSによる分析箇所8の一例を示した。分析箇所8は電極端部より5 μm以下の範囲と5 μmより離れた範囲で、それぞれ5箇所測定を行った。なお、このときの測定箇所は無作為に抽出するものとし、特に電極近傍のみに偏ったり、電極より5 μm離れた位置のみに偏ったりする場合においては本発明の主旨からは外れるものとする。また、焼成時の酸素濃度とWDSによる分析結果であるAg電極からの距離が5 μm以下の位置におけるSi元素濃度(A)とAg電極からの距離が5 μmより離れた位置におけるSi元素濃度(B)の比(A)/(B)とフィルタの損失の最小値(Top loss)を(表1)に、さらにはAg電極からの距離が5 μm以下の位置におけるZn元素濃度(C)とAg電極からの距離が5 μmより離れた位置におけるZn元素濃度(D)の比(C)/(D)の値とフィルタの損失の最小値(Top loss)を(表2)にそれぞれ示した。表中の(A)/(B)比、(C)/(D)比の値はそれぞれ測定箇所5点の平均値をとったものである。

【0017】

【表1】

No.	O ₂ 濃度(vol%)	(A)/(B)比	Top loss(dB)
1	<0.001	1.5	2.13
2	0.01	1.9	2.14
3	0.1	1.7	2.13
4	1	1.5	2.15
5	5	1.8	2.15
6	10	1.8	2.14
#7	20	3.2	2.48

ただし、#印は本発明の範囲外

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

【表 2】

No.	O ₂ 濃度(vol%)	(C)/(D)比	Top loss(dB)
1	<0.001	1.9	2.13
2	0.01	2	2.14
3	0.1	1.8	2.13
4	1	2.1	2.15
5	5	2.5	2.15
6	10	2.2	2.14
#7	20	4.6	2.48

ただし、#印は本発明の範囲外

10

【 0 0 1 9 】

(表 1)より、A g 電極からの距離が 5 μm 以下の位置における S i 元素濃度 (A) と A g 電極からの距離が 5 μm より離れた位置における S i 元素濃度 (B) の比 (A) / (B) が 2 以下の場合にはフィルタの T o p l o s s も小さく、フィルタとして良好な特性を示しているが、(A) / (B) が 2 より大きくなると、2 以下の場合と比較してフィルタ l o s s が約 0 . 3 d B 以上低下する結果となった。また、(表 2)についても同様に A g 電極からの距離が 5 μm 以下の位置における Z n 元素濃度 (C) と A g 電極からの距離が 5 μm より離れた位置における Z n 元素濃度 (D) の比 (C) / (D) の値が 4 より大きくなった場合に、4 以下の場合と比較してフィルタ l o s s は約 0 . 3 d B 以上低下することが明らかになった。また、この時の酸素濃度はいずれにおいても 1 0 v o l %

なお、電極近傍に偏析物が存在するような場合は、電極に近くなるほど (A) / (B) 、(C) / (D) 比は大きくなる傾向にある。上記同サンプルにおいて、A g 電極からの距離が 2 μm 以下の位置における S i 元素濃度 (A) と A g 電極からの距離が 2 μm より離れた位置における S i 元素濃度 (B) の比 (A) / (B) について(表 3)に、A g 電極からの距離が 2 μm 以下の位置における Z n 元素濃度 (C) と A g 電極からの距離が 2 μm より離れた位置における Z n 元素濃度 (D) の比 (C) / (D) について(表 4)にそれぞれ示した。

20

【 0 0 2 0 】

【表 3】

No.	O ₂ 濃度(vol%)	(A)/(B)比
1	<0.001	2.1
2	0.01	2.6
3	0.1	2.5
4	1	2.4
5	5	2.5
6	10	2.2
#7	20	4.9

ただし、#印は本発明の範囲外

30

【 0 0 2 1 】

【表 4】

No.	O ₂ 濃度(vol%)	(C)/(D)比
1	<0.001	1.5
2	0.01	1.7
3	0.1	1.7
4	1	1.6
5	5	1.8
6	10	1.8
#7	20	5.5

ただし、#印は本発明の範囲外

40

【 0 0 2 2 】

(表 3) 、(表 4) より分析範囲をより電極に近づけた場合に、(A) / (B) 比が 4 以下となる場合や、(C) / (D) 比が 5 以下になる場合がより好ましい。

50

【 0 0 2 3 】

上記より、焼成時の酸素濃度が低いと、A g 電極近傍に S i または Z n、あるいはこれらの複合酸化物等の偏析が少なくなる。これら偏析物が A g 電極近傍に偏析すると、熱膨張差によって生じるクラックや A g 電極と素体の密着力低下によって生じる隙間や欠陥が生じやすい状態となる。逆に、上記偏析物の極めて少ない状態を得ることによって、A g 電極と素体との間に隙間や欠陥のない、密着性良好な界面状態が形成され、その結果として、Q 値の向上、ひいてはフィルタ損失の低下につながったものと考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 2 4 】

本発明は内部電極に A g を用い、セラミックと S i を含有するガラスとから成る誘電体磁器からなるセラミック積層デバイスにおいて、低温で焼結できるとともに、比誘電率および Q 値が高く、さらには A g との反応性が低く、電極近傍において S i の偏析が少ない状況を実現することによって、高い Q 値、低い損失を有するデバイスが安定して得ることができるという効果を有し、高周波領域で使用されるフィルタ等のデバイスを形成する上で非常に有用である。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 5 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態におけるグリーンシート積層体の分解斜視図

【 図 2 】 本発明の一実施形態におけるセラミック積層デバイスの断面図

【 図 3 】 本発明の一実施形態におけるセラミック積層デバイスの内部電極近傍の拡大図

20

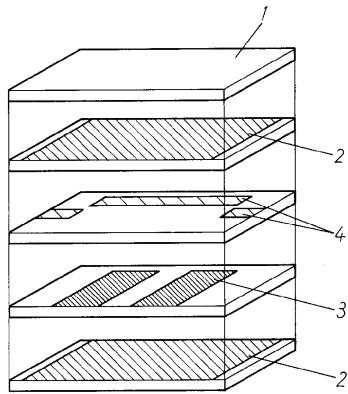
【 符号の説明 】

【 0 0 2 6 】

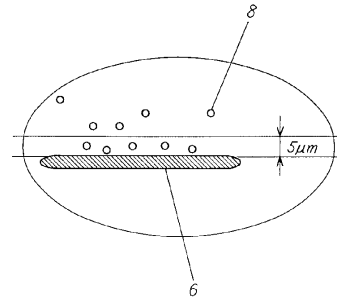
- 1 セラミックグリーンシート
- 2 シールド電極
- 3 ストリップライン電極
- 4 内部電極
- 5 セラミック磁器
- 6 ストリップライン電極
- 7 シールド電極
- 8 分析箇所

30

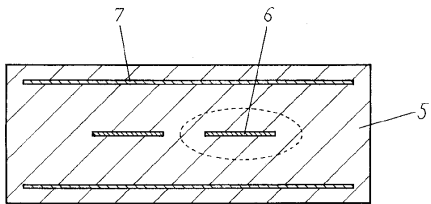
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 茂野 交市
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内
- (72)発明者 加賀田 博司
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内

審査官 西村 泰英

- (56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 0 3 6 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 5 2 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 3 3 8 3 5 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 1 9 6 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 1 1 9 7 0 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|---------|
| H 0 5 K | 3 / 4 6 |
| H 0 5 K | 1 / 0 3 |