

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：55501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25889066

研究課題名(和文) アルミナを主とした誘電体セラミックスの低温焼結化と応用に関する研究

研究課題名(英文) Study on low temperature sintering of dielectric ceramics mainly comprising alumina and their application.

研究代表者

茂野 交市 (Koichi, SHIGENO)

宇部工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：60707131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：従来の我々の研究において、少量の添加でアルミナの低温焼結が可能な新しい焼結助剤の開発を行い、焼成温度900℃で緻密かつ高熱伝導率を有する低温焼結アルミナを見出してきた。

本研究では、上記低温焼結アルミナとAg電極との同時焼成を行った。その結果、上記焼結助剤の組成制御により、Ag電極の反応消失を抑制することに成功した。これにより、従来にない高熱伝導率を有するLTCC(低温同時焼成セラミックス)積層デバイスの基礎技術を構築した。また、上記低温焼結アルミナの焼結性に及ぼす焼成雰囲気の影響を調べ、さらなる焼結性向上への指針が得られた。

研究成果の概要(英文)：Previous studies by the authors have been intended to develop novel sintering additives that can allow alumina to be sintered at a low temperature with a small quantity of additive. Then, low temperature sintered alumina, which has high density and thermal conductivity at a firing temperature of 900 degrees Celsius, has been invented.

In this study, co-firing of the above material with Ag electrodes was examined. As a result, it was successful to inhibit reaction loss of Ag electrodes by control of chemical compositions of above additives. Thus, an elementary technology of LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) laminated devices having unprecedented high thermal conductivity could be constructed. Also an effect of firing atmosphere on sintering performance of above material was investigated, and finally a guideline for further improvement of sintering ability was obtained.

研究分野：材料工学

キーワード：アルミナ セラミックス 焼結助剤 低温焼結化 LTCC(低温同時焼成セラミックス)

1. 研究開始当初の背景

アルミナ(Al_2O_3)は高熱伝導・高強度かつ良好な電気特性を有しており、配線基板や IC パッケージ等の電子部品材料として広く使用されている。しかし、アルミナの焼結温度は約 1500°C と高いため、導体と同時焼成する際に W や Mo など高融点・高抵抗の金属を使用する必要があった。そこで、アルミナに低融点のガラスを添加して約 1000°C 以下に低温焼結化した LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics: 低温同時焼成セラミックス) 材料が開発されてきた[文献 1, 2]。これにより低融点・低抵抗の金属である Ag (融点 960°C) や Cu (融点 1080°C) を使った回路パターンを基板内部に作り込んだものを同時に焼成して一体化することが可能になった。このようにして製造されたデバイスを LTCC 積層デバイスという。誘電率や膜厚の異なる LTCC 層と導体層を交互に積層することで、コンデンサの容量やインダクタの特性を制御している。

しかしながら、アルミナを約 1000°C 以下に低温焼結化するためには焼結助剤として多量のガラス(全量の約 50%)を添加する必要があった。そのため従来の LTCC 材料のほとんどは母材であるアルミナの良好な特性を最大限に生かすことができず、低熱伝導・低強度であるという欠点があった。特に最近では LTCC 積層デバイスの高集積化が進み、LTCC 上に実装された発熱半導体が密集するため、放熱対策が必要であったが、熱伝導率が 6 W/mK 以上の LTCC は開発されていないのが現状であった。そのため少量(全量の約 10%以下)の添加でアルミナの低温焼結化が可能な焼結助剤($\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2$ 系等)の検討が行われてきた。しかし過去の文献によると 1000°C 以下で十分な焼結性を有しているとは言い難いものであった[文献 3]。

研究代表者らはこれまでに少量の添加でアルミナの低温焼結が可能な新しい焼結助剤の探索を行ってきた。その結果、 $\text{CuO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Ag}_2\text{O}$ 系助剤をわずか 5 mass% 添加することにより焼成温度 900°C 以下で緻密なアルミナが得られることを見出した[文献 4, 5]。上記低温焼結アルミナの熱伝導率は 18 W/mK であり、LTCC 材料としては世界最高値が得られた。また、誘電率や絶縁性といった他の電気特性および機械的特性も市販の 1500°C 焼成アルミナ(純度 96%)との大きな違いはなく、特性は良好であった。

このように新たな LTCC 材料が開発されたが、実用化のためには Ag 電極と同時焼成を行い、LTCC 積層デバイスとしての適用可能性を検討することが必要である。また、材料開発はなされつつあるものの、焼結メカニズムの解明といった学術的な解析が進んでいない。メカニズム解明によって、さらなる低温焼結化はもちろんのこと、他の誘電体材

料や他分野のセラミックス材料への応用が期待できる。

2. 研究の目的

本研究のテーマは、『アルミナを主とした誘電体セラミックスの低温焼結化と応用に関する研究』である。具体的には、以下の 2 つの項目に関する知見を得ることを目的とした。

(1) 低温焼結アルミナと Ag 電極との同時焼成による LTCC 積層デバイスへの適用可能性検討：上述のとおり、研究代表者らは $\text{CuO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Ag}_2\text{O}$ 系助剤によりアルミナの低温焼結(900°C 以下)に成功している[文献 5]。そこで本低温焼結アルミナの LTCC 積層デバイスへの適用可能性の検討を目的とした。具体的には、 Ag 電極と同時焼成を行い、低温焼結アルミナと Ag 電極との反応性を評価した。なお、 Ag 電極の反応が進むと Ag 電極が消失し LTCC 積層デバイスとして応用できない。そのため、 Ag 電極が消失しない条件を明確化し、その反応メカニズムを考察することが重要となる。

(2) さらなるアルミナの低温焼結化・高性能化に向けた焼結メカニズムの考察：上述の $\text{CuO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Ag}_2\text{O}$ 系助剤添加アルミナの低温焼結化のメカニズムに関しては未知な部分が多く、これを解明することでさらなるアルミナの低温焼結化・高性能化につながることを期待される。そこで、以下の 3 つの観点から低温焼結メカニズムの深堀を行うことを目的とした。

- ① 焼結助剤とアルミナの混合粉体の熔融温度および格子定数の測定。
- ② 焼成雰囲気焼結性に及ぼす影響の把握。
- ③ 焼結助剤の添加方法が焼結性に及ぼす影響(微細化、溶液法による添加)の把握。

3. 研究の方法

(1) 上述の $\text{CuO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{Ag}_2\text{O}$ 系助剤を 5 mass% 添加したアルミナを Ag 電極と同時焼成して簡易的な特性評価デバイス(共振器)を作成した。 Ag 電極の反応状態を観察し、電気特性(Q 値)を測定した。その際に、助剤の組成、特に Ag_2O 量に着目した。さらに従来の LTCC 材料を用いたデバイスと比較することで LTCC 積層デバイスへの適用可能性を検討した。

(2) 低温焼結アルミナの作成に関しては通常のセラミックプロセスを用いたが、特記事項を以下に示す。

- ① 焼結助剤とアルミナの混合粉体の熔融温度については TG-DTA 測定により評価した。アルミナ格子定数については内部標準物質として Si を用いた FT 法による XRD 測定を

行った。
 ②焼成雰囲気は焼結性に及ぼす影響に関する検討については、雰囲気制御管状型電気炉を用いた。
 ③焼結助剤の添加方法が焼結性に及ぼす影響に関する検討のうち、微細化については遊星型ボールミルによる粉碎を行った。溶液法については、助剤成分を錯体重合法により合成した。

4. 研究成果

(1) 上記低温焼結アルミナと Ag 電極との同時焼成を行い、LTCC(低温同時焼成セラミックス)積層デバイスとしての応用可能性を見極める取り組みを行った。その結果、上記焼結助剤の組成制御(Ag₂O 含有量の増量)により、課題であった Ag 電極の反応消失を抑制することに成功した。また、反応消失度合いの抑制とともに電気特性(共振器 Q 値)は上昇し、従来 LTCC と同等の値となった。これらの結果より、従来 LTCC と同等の電気特性を有しながら従来にない高熱伝導率を有する LTCC 積層デバイスの基礎技術を構築することができた。

(2)① 上記低温焼結アルミナのさらなる高性能化のため、低温焼結メカニズムの解析に着手した。焼結助剤とアルミナの混合粉体の熔融温度測定を行い、本系においてアルミナの緻密化が上記混合粉体の熔融温度以下、つまり固相状態でも促進することが示唆された。また、X 線回折によりアルミナの格子定数の精密測定を行ったところ、緻密化前と比較して緻密化後の格子定数がわずかながら増加していた。以上より、本研究の低温焼結アルミナ組成(助剤 5 mass%)では、焼成時に焼結助剤中の Ti, Cu 等の成分がアルミナに固溶し、アルミナの固相焼結を促進した可能性があるかと推察された。ただし、逆の観点、つまり焼結助剤へのアルミナの固溶に関する知見は現在のところ得られていない。今後、上記推察の真偽を検証するため、元素分析等によるアルミナ粒内、粒界のさらなる解析を行う予定である。

(2)② 上記低温焼結アルミナのさらなる低温焼結化・高性能化にむけた基礎検討として、CuO-TiO₂-Nb₂O₅ 系助剤を用いたアルミナについて、焼成雰囲気が焼結性に及ぼす影響を調べた。その結果、Fig.1 に示すように、窒素・大気・酸素雰囲気のうち比較的低温(850 °C)の初期焼結時は窒素雰囲気での焼結性が最良であったのに対し、900~950 °Cでは大気雰囲気での焼結性が最良であり、950 °C焼成でアルミナの理論密度の 95 %である 3.8g/cm³を超えることがわかった。また、TG-DTA 及び XRD 測定により、雰囲気の違いによって上記助剤の熔融温度および生成化合物が異なることを明らかにした。以上よ

り、本系における焼結性向上の条件として、(ア)焼結助剤の熔融温度を下げること、(イ)焼結助剤が Cu-Ti-Nb-O 系複合酸化物を生成すること、が示唆された。これらより、上記(ア)(イ)両方の条件を満たす酸素分圧でさらなる焼結性向上が見込めると考え、現在検証実験を行っているところである。

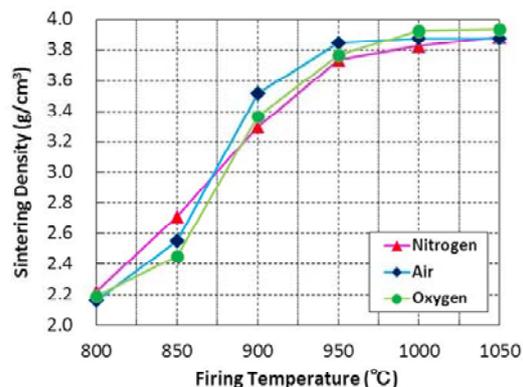


Fig.1 焼成温度と焼結体密度の関係に及ぼす焼成雰囲気の影響

(2)③ まず、低温焼結アルミナ中の助剤の分布状態を明らかにする取組を行った。Fig.2 に FIB 加工した低温焼結アルミナ焼結体の TEM 写真を示す。本サンプルの相対密度は 95%以上であり、十分な焼結性を有している。EDS 分析により、白い部分が母材であるアルミナ、黒い部分が助剤成分であることを確認した。アルミナ粒界に数 10nm 以下の厚さの助剤成分が存在しており、焼結促進効果が示唆される。しかしながら、それと同時に助剤成分がアルミナと同等の大きさ(0.2µm 程度)の塊で存在している部分もある。つまり、本サンプルのような高い相対密度を有するサンプルでも助剤が完全にアルミナ粒界に存在しているわけではなく、効果が最大限には発揮されていないことを意味している。

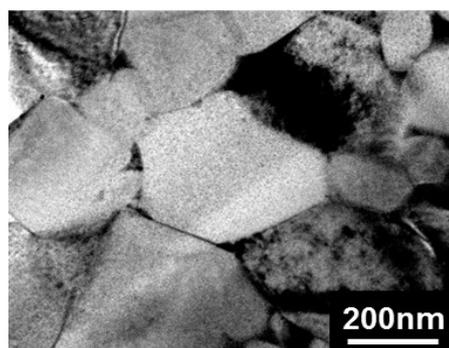


Fig.2 低温焼結アルミナ焼結体の TEM 写真 (相対密度 96%)

そこで焼結助剤を微細かつ均一にアルミナ中に分散させる検討を行った。具体的には、(ア)遊星型ボールミルによる焼結助剤の粉碎、および(イ)錯体重合法による焼結助剤の合成を行った。それらの結果、(ア)に関しては、現在まで助剤の明確な微細化効果は認めら

れていない。(イ)に関しては、錯体重合法による焼結助剤の合成手法を確立することができ、従来の固相法よりも均一分散が進んでいることを確認した。今後のさらなる改良が期待される。

<引用文献>

- [1] S. Nishigaki, S. Yano, J. Fukuta, M. Fukaya and T. Fuwa, *ISHM*, (1985), pp.225-234.
- [2] H. Kagata and H. Katsumura, *Ceramic Transactions*, **131**, *Am. Ceram. Soc.*,(2002), p.193.
- [3] M. C. Moreira and A. M. Segadaes, *J.Europ.Ceram.Soc.*, **16** (1996), pp.1089-1098.
- [4] Koichi Shigeno, Hidenori Katsumura, Hiroshi Kagata, Hiroshi Asano and Osamu Inoue, *Key Engineering Materials*, Vol.**320** (2006), pp.181-184.
- [5] Koichi Shigeno, Hidenori Katsumura, Hiroshi Kagata, Hiroshi Asano and Osamu Inoue, *Ferroelectrics*, Vol.**356**, Number 1, (2007), pp.189-196.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

- (1) Koichi Shigeno, Tadashi Asakawa and Yuto Kuraoka: "Co-firing of Low Temperature Sintered Alumina with Silver Electrodes at 900°C or below and Analysis of their Reactivity", *Proceedings of RSCE 2013*, Module D, pp.19-26 (CD-ROM) (2013). 査読なし

[学会発表] (計8件)

- (1) 小嶋栄作, 茂野交市, 藤森宏高: "Cu-Ti-Nb-O 系助剤添加アルミナの低温焼結化に及ぼす焼成雰囲気の影響", 第17回化学工学会学生発表会徳島大会, 徳島大学, 2015.3.7.
- (2) 茂野交市, 小嶋栄作, 藤森宏高: "助剤添加アルミナの低温焼結化に及ぼす焼成雰囲気の影響", 平成26年度日本セラミックス協会九州支部秋季合同研究発表会, ウェルとばた(北九州市), 2014.11.7.
- (3) Koichi Shigeno, Tadashi Asakawa, Yuto Kuraoka and Hirotaka Fujimori: "Effects of Chemical Compositions on Electrical Properties of Low Temperature Co-fired Alumina Ceramics with Built-in Silver Electrodes.", IUMRS-ICA 2014, Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014.
- (4) Koichi Shigeno, Mitsuki Maeda, Nanami Shoga and Hirotaka Fujimori: "Improvement of Sintering Performance and Dielectric Properties in Oriented TiO₂ Ceramics by

Sintering Additives.", IUMRS-ICA 2014, Fukuoka, Japan, August 24-30, 2014.

- (5) 浅川忠, 蔵岡佑人, 茂野交市, 藤森宏高: "Cu-Ti-Nb-O 系焼結助剤によるアルミナの低温焼結化と焼結メカニズム解析", 第16回化学工学会学生発表会堺大会, 大阪府立大学, 2014.3.1.
- (6) 蔵岡佑人, 浅川忠, 茂野交市, 藤森宏高: "Cu-Ti-Nb-Ag-O 系焼結助剤によるアルミナの低温焼結化と焼結メカニズム解析", 第16回化学工学会学生発表会堺大会, 大阪府立大学, 2014.3.1.
- (7) 茂野交市, 浅川忠, 蔵岡佑人, 藤森宏高: "CuO-TiO₂-Nb₂O₅ 系助剤添加 Al₂O₃ セラミックスの焼結挙動", 第14回 MRS-J 山口大学支部 研究発表会, 山口大学, 2014.1.11.
- (8) Koichi Shigeno, Tadashi Asakawa, and Yuto Kuraoka: "Co-firing of Low Temperature Sintered Alumina with Silver Electrodes at 900°C or Below and Analysis of Their Reactivity.", RSCE2013, Philippines, November 12-13, 2013.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 低温焼結アルミナセラミックスの製造方法

発明者: 茂野交市, 藤森宏高

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願2015-52636

出願年月日: 平成27年2月26日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

茂野 交市 (SHIGENO, Koichi)

宇部工業高等専門学校・物質工学科・准教授

研究者番号: 60707131

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし