

積層セラミックコンデンサ用銅端子ペーストのガラス組成が焼結性に及ぼす影響に関する研究

西岡, 信夫

<https://hdl.handle.net/2324/4784578>

出版情報 : Kyushu University, 2021, 博士 (工学), 課程博士

バージョン :

権利関係 : Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (2)

氏 名 : 西岡 信夫

論 文 名 : 積層セラミックコンデンサ用銅端子ペーストのガラス組成が
焼結性に及ぼす影響に関する研究

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

積層セラミックコンデンサ(以下, MLCC)は, スマートフォン, PCを始め, 我々の身の回りの様々な電化製品に使用されている電子部品であり, 近年では, IoT あるいは自動車の EV 化や自動運転技術などにより, 需要が急速に拡大している. 電子産業において, MLCC は蓄電やノイズ除去の働きを担う必要不可欠な受動部品であり, インダクタ(L)や抵抗(R)と組み合わせて様々な回路で半導体周辺に用いられている. MLCC の市場要求として, 小型化, 高容量化, 高信頼性化, 低価格化が常に要求されているが, 近年では車載向けや医療用といった需要に対し, 特に高信頼性化のニーズが拡大している.

これまで, MLCC の端子電極材料は, 誘電体層と内部電極層が作り出す機能を引き出すための脇役であったため, 端子電極材料に関する研究は盛んではなかった. しかし, 近年の MLCC の高信頼性化の需要に伴い, 端子電極材料が MLCC の製品特性に与える影響は大きくなっており, 特に端子電極材料の中でも低融点ガラスの特性が重要な役割を担うようになってきている.

通常, 端子電極上には, 半田付けのためにニッケルメッキや, 錫もしくはその合金メッキが電気メッキ等により施される. このメッキ処理を行う際, 酸性の電気メッキ液によってガラス成分が変質, 溶解してガラスの構造が破壊され, 素体との接着強度が大きく低下することがある. また, その際にガラス成分の溶けた部分から電極膜中に浸み込んだメッキ液が原因となり, 絶縁抵抗の低下や素体クラックの発生を招く他, 浸入しためっき液が半田リフロー時に熱せられてガス化し, 溶解した半田が飛び散る「半田爆ぜ現象」を引き起こすことがある. また, ガラス自身の耐酸性が高くても, 導体ペーストの焼成膜が緻密でなく, ボイドが多い場合, メッキ液が電極膜に浸み込んで, 同様に絶縁抵抗の低下, 素体クラック, 半田爆ぜ等を引き起こす. このため, このような端子電極を形成する導体ペーストに使用されるガラスは, 耐メッキ液性が良好で, 金属 Cu および素体との濡れ性が高く, ボイドの少ない緻密な焼成膜を形成することが要求される.

そこで本研究では, Cu 端子電極ペーストにおけるガラス組成に着目し, ガラスの基礎物性(耐メッキ液性, Tg, Ts)の評価を行うとともに, Cu および BaTiO₃との濡れ性の評価, Cu 端子電極ペーストに使用した時の焼成膜緻密性と残留炭素量測定, MLCC としての性能評価を行い, MLCC 信頼性向上への寄与について研究することを目的とした.

第1章では, 研究の背景, MLCC の構造および端子電極に関する経緯と従来の研究について述べ, 本研究の目的を明らかにした.

第2章では, 耐メッキ液性に強く, Cu との濡れ性が良好なガラスの開発を目的に, SiO₂ リッチで低融点化が狙える 46SiO₂・27B₂O₃・27Na₂O (mol%)組成ガラスを Base 組成として, BaO, TiO₂,

ZnO および V₂O₅ を添加した 7 組成のガラス，および従来組成の低融点ガラスについて，ガラス転移点，耐メッキ液性および，ガラス融体と Cu 基板との濡れ性の評価を行った．その結果，TiO₂ の添加により耐メッキ液性が向上し，V₂O₅ の添加で Cu との濡れ性が向上することが判明した．45.0SiO₂・17.6B₂O₃・16.6Na₂O・4.9BaO・2.1V₂O₅・8.8TiO₂・4.9ZnO (mol%)組成は，ガラス転移点が低く，Cu との濡れ性が良く，かつ耐メッキ液性に優れたガラスとなった．このガラスを用いて MLCC 用 Cu 端子電極ペーストを作製し，端子電極形成評価を行った結果，予想に反し，Cu の緻密化が進まず，焼成膜表面にガラス浮きが多い電極膜となった．焼成膜中にペースト中の有機成分の炭化に由来する残留炭素量が多いことが判明し，脱カーボンの促進にはガラス中の ZnO が必要であることが示唆された．また，ガラス中の SiO₂ とセラミック素体の BaTiO₃ で反応層が形成され，SiO₂ 量が多いガラス組成においては結晶析出やクラックによる構造欠陥の要因となることがわかった．今回のガラス組成の Cu 端子電極ペーストへの実用化は，残留炭素の除去と素体反応性の抑制が課題であることを明らかにした．

第 3 章では，耐メッキ液性改善と Zn_(g) の蒸発による炉内汚染防止の観点から，従来ガラス組成を ZnO フリー化し，TiO₂ 添加を行った組成(9.2SiO₂・30.9B₂O₃・4.8Al₂O₃・38.6BaO・8.8CaO・2.6Li₂O・5.1TiO₂ (mol%))を Base 組成とし，ZnO の代わりに脱カーボンに寄与しうる添加成分として CuO および V₂O₅ を選び，添加量を変化させて，耐メッキ液性，濡れ性を評価した．耐メッキ液性は Base 組成で大きく改善され，CuO および V₂O₅ の添加による劣化も無かった．CuO を添加したガラスは，Cu 基板上において，添加量を増やすほど，液滴表面で CuO の還元によって生じた固体 Cu が基板側に引っ張られる現象により，濡れ角が小さくなることがわかった．一方，V₂O₅ を添加したガラスは昇温中に結晶を生じ，添加量を増やすほどガラスの流動性が低下し，濡れ角が大きくなった．これらのガラスを用いて Cu 端子電極ペーストを作製し，焼成膜緻密性と濡れ角の相関確認を行った結果，Cu 基板との濡れ角よりも，焼成膜中の残留炭素量との相関が顕著に表れた．ガラス組成への CuO の添加は耐メッキ液性を劣化させずに，濡れ性の向上および，残留炭素低減効果により焼成膜の緻密化に役立つことを明らかにした．

第 4 章では，従来ガラス組成 7.3SiO₂・24.6B₂O₃・3.8Al₂O₃・30.7BaO・7.0CaO・26.5ZnO (mol%) と第 3 章で検討した Base ガラス組成 9.2SiO₂・30.9B₂O₃・4.8Al₂O₃・38.6BaO・8.8CaO・2.6Li₂O・5.1TiO₂ (mol%)，および CuO 添加ガラス組成 8.8SiO₂・29.4B₂O₃・4.6Al₂O₃・36.7BaO・8.4CaO・2.4Li₂O・4.9TiO₂・4.8CuO (mol%) の 3 組成の比較で，残留炭素量に着目した焼結過程の観察および，MLCC の性能評価を行った．従来ガラス，CuO 添加ガラスでは残留炭素量の消失に伴い焼結が進んでいくこと，Base ガラスでは残留炭素が膜中に残留したまま高温で焼結し，ガラス浮きやブリストアの不具合の多い膜が形成されていく様子が確認できた．焼結挙動や残留炭素低減挙動の違いは，ガラス添加成分の種類や添加量によって発生しており，適切な組成によって制御できる可能性を示すことができた．CuO 添加ガラスの端子電極は，MLCC 特性として問題無く，高温高湿保持後の静電容量変化も見られず，実用レベルで MLCC の性能，品質向上が期待される結果が得られた．

第 5 章は総括であり，本研究で得られた結論を要約した．