

機能性酸化物のパターニングとデバイス応用に関する研究

電子技術課 坂井雄一 中央研究所 角田龍則 二口友昭

1. 緒言

電子部品の小型、高機能化に対応する技術として樹脂やセラミックス材料による積層基板作製技術がある。セラミックス積層体の作製においては、通常、グリーンシートに金属ペーストをスクリーン印刷することで電極や配線パターンが形成される。内部電極材料としてはAgなどの貴金属が用いられてきたが電極材料の低コスト化のために貴金属からCuやNiといった卑金属への切り替えが進んでいる。これら卑金属電極は酸化されやすいため、中性から還元雰囲気での焼成が必要とされる。また、グリーンシートの薄層化に伴い、印刷時のグリーンシートへの応力印加ができるだけ小さな工法や電極パターンの微細化に対応した工法が望まれている。このような要求に応える技術としてインクジェット法が期待されており、Agナノインクを用いたLTCCへの配線形成について報告がある。ナノサイズの卑金属を含むインクジェット用インクは開発されつつあるが、ナノサイズの微粒子の作製やインクへの分散には特別な技術が必要で、高価なものとなっているだけでなく、インクに含まれる有機溶剤がグリーンシートに含まれる樹脂を溶解させることによるダメージも懸念されており、安価、取り扱いが容易かつグリーンシートへ与えるダメージの小さな卑電極形成用インクが求められている。そこで、取り扱いが金属よりも容易な酸化物をインク原料とした水系のインク作製と、積層セラミックスの内部卑金属電極形成について検討した。酸化物は金属と比べて展性が低く、粉碎による微粒子化が容易であるだけでなく、金属のように保管時の酸化の影響を懸念する必要がないといった利点もある。

2. 実験方法

インク原料として平均粒子径数 μm の市販のNiO粉末を使用した。これをボールミルで粉碎することにより微粒子を得た。この微粉末を水、エチレングリコールを含む溶媒に分散させてインクを作

製した。別途作成したチタン酸ジルコン酸バリウム系のグリーンシートを作製し、グリーンシートに酸素プラズマ処理により表面改質を行った後、インクジェット法にてNiOインクの印刷を行った。乾燥、グリーンシートの積層、500°Cでの脱バインダーの後、還元ガス雰囲気下で1250から1400°C 2時間の条件でセラミックスと電極の同時焼成を行った。酸化物粉末の各種雰囲気での重量変化を調べるために示差熱重量分析 (TG-DTA、Bruker-AXS, TG-DTA2020SA) を行った。焼成後の積層セラミックスを切断し、微小部対応のX線回折にて内部電極の結晶構造を確認した。作製した積層セラミックスは強誘電体特性を測定した。さらに、CuO粉末を用いた低温焼成セラミックス (LTCC) への内部Cu配線形成についても同様に検討した。

3. 実験結果

図1に N_2 、3% H_2 - N_2 、5% H_2 - N_2 雰囲気におけるNiO粉末のTGカーブを示す。 N_2 のみでは、変化がないのに対して H_2 混合ガスでは300°C付近から重量減少が始まり、1300°Cにおける重量減少は21.3%となった。NiOにおけるOの化学量論比が21.4%であることから、NiOがNiへと還元したものと考えられる。また、 H_2 濃度が高い方が反応は低い温度で進んだ。NiOインクをグリーンシートに印刷した

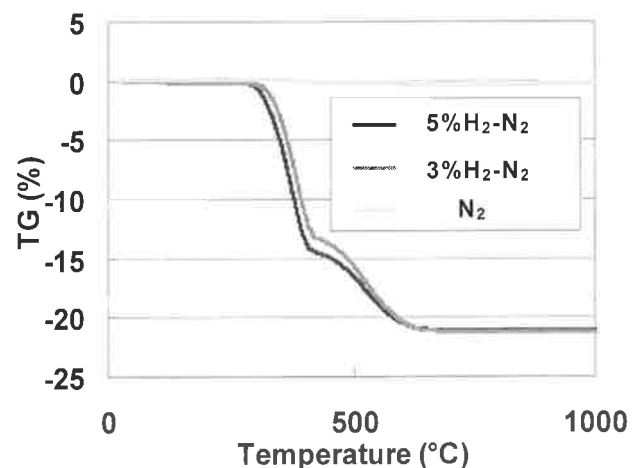


図1：各種雰囲気におけるNiO粉末のTG曲線

積層体を作成し、3%H₂-N₂での焼成を行った。焼成後の積層セラミックスを切断し、断面を光学顕微鏡にて観察したところ内部電極に相当する部分では金属光沢が観察された。また、断面の内部電極部分のX線回折測定による結晶構造解析結果から、積層体内部においても印刷されたNiOインクは金属Niへと還元されており、チタン酸ジルコン酸バリウム系材料とも反応していないことを確認した。図2は1250から1400°Cで焼成した際の積層セラミックスのP-Eヒステリシスカーブである。強誘電体としての特徴であるヒステリシスカーブを描いており、インクより形成されたNi層が内部電極として機能していることを示した。焼成温度の増加に伴い、強誘電体としての特性は向上した。図3は、作製した積層セラミックスのバタフライカーブである。約200nmの変位が確認され、作製した積層セラミックスがアクチュエータとして応用可能であることを示している。さらに、CuOについてもインクを作成し、LTCC用のグリーンシートへパターンを印刷した。図4に印刷後の写真を示す。ライン幅が数百μmの渦巻きパターンの描画が可能であった。また、同様に長さ20mmのラインを印刷、積層、焼成を行った後、内部に形成されたCuラインの体積抵抗率を測定したところ、約18μΩ・cmであった。

4. まとめ

インクジェット法を用いた卑金属電極形成のため、NiO、CuOを用いたインクを作製、各種グリーンシートへの印刷、積層、電極とセラミックスの同時焼成を行った。焼成によりインクパターンは金属へと還元し、酸化物インクを用いたインクジ

キーワード：強誘電体、インクジェット、チタン酸バリウム、LTCC、銅、ニッケル

ェット法により積層セラミックスの卑金属電極形成が可能であることが示された。

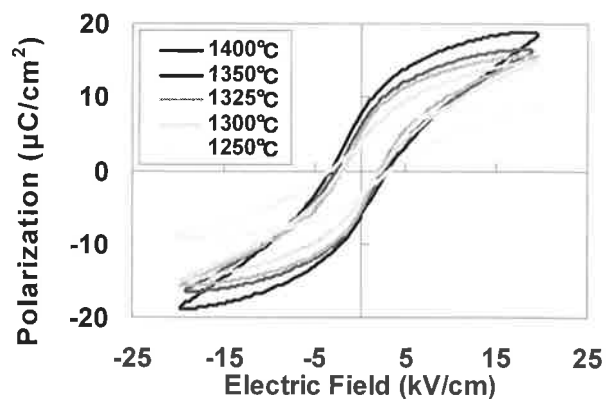


図2：積層セラミックスのP-Eヒステリシス曲線

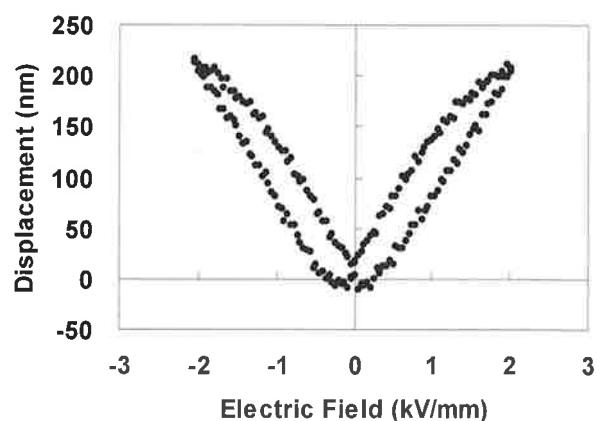


図3：Ba(Ti,Zr)O₃系積層セラミックスのバタフライ曲線

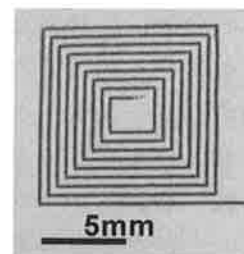


図4：グリーンシート上に印刷されたインク

Patterning of Functional Oxides and Their Applications

Yuichi SAKAI, Tatsunori KAKUDA and Tomoaki FUTAKUCHI (Toyama Industrial Technology Center)

The possibility of fabricating multilayer ceramics (MLCs) with base metal inner electrodes prepared by inkjet printing has been investigated. Inkjet ink containing NiO powder was prepared. NiO films were prepared on Ba(Ti,Zr)O₃-based green sheets by the inkjet method and co-fired in a reducing atmosphere. After co-firing, the NiO films were reduced to metal Ni films. The diffusion and reaction of Ni to ceramic layers were not observed. The remanent polarization P_r increased with increasing firing temperature. The displacement of the MLCs was approximately 0.2 μm. Similarly, CuO ink was also able to form Cu inner electrodes in LTCC. It is expected that inkjet printing using oxides ink will be applicable to the fabrication of MLC with base metal inner electrodes.