

高周波チューナブルデバイス用プリンタブル材料の開発

電子技術課 坂井雄一 中央研究所 角田龍則 企画管理部 二口友昭

1. 緒言

電子機器の小型化に伴い、機能の複合化、部品の内蔵化に関する技術が発達してきている。電子機器内部で用いられるキャパシタの容量を電気的に変更することができれば、チューナブルフィルターなどへの応用が可能となり、部品点数の削減に有効である。また、電子部品の作製に関し、電極で 사용되는貴金属の卑金属への置き換えや材料ロスの少ない作製工法に対する要望がある。本研究では、材料ロスの少ないスクリーン印刷法により、卑金属電極を有し、電圧による容量の変更が可能な高周波用チューナブルキャパシタを作製することを目的とする。今回は、材料として $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ 系材料を選択し、卑金属電極に対応した組成と高いチューナビリティを得るための組成について検討した。

2. 実験方法

$BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, MnO_2 を出発原料とし、 $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ ($x=0.3, 0.4$)に MnO_2 が0.5mol%とMgO, CaO, SrO, BaOが y mol% ($y = 1 - 4$)添加となるように秤量、混合し、 $1200^\circ C$ 2hで仮焼、粉碎し、原料粉末を合成した。この粉末にエチルセルロース系のビヒクルと溶剤を混練し、スクリーン印刷用のペーストとした。基板にはジルコニア基板を用い、Niペーストを印刷、還元雰囲気にて $1370^\circ C$ 1hの焼成を行うことで下部電極を形成した。この基板に作製したペーストをスクリーン印刷し脱バインダーの後、3% H_2-N_2 雰囲気にて $1370^\circ C$ で2hの焼成を行った。印刷から焼成の工程を2回繰り返した後、Niペーストをスクリーン印刷し、還元雰囲気にて $1350^\circ C$ 1hの焼成を行うことで上部Ni電極を形成した。焼成後の厚膜の厚みは約 $20 \mu m$ であった。図1に $(Ba,Sr)TiO_3$ の単位格子の模式図を示す。Aサイトには Sr^{2+} もしくは Ba^{2+} が、Bサイトには Ti^{4+} が位置している。作製された厚膜については、X線回

折測定および電気特性測定による評価を行った。チューナビリティは以下の式(1)にて計算した。

$$\text{Tunability}(\%) = \frac{C(0) - C(E)}{C(0)} \times 100 \quad (1)$$

C:キャパシタンス(F), E:印加電界($V/\mu m$)

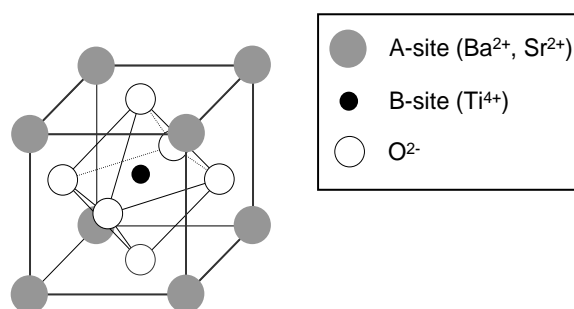


図1: $(Ba,Sr)TiO_3$ の単位格子模式図

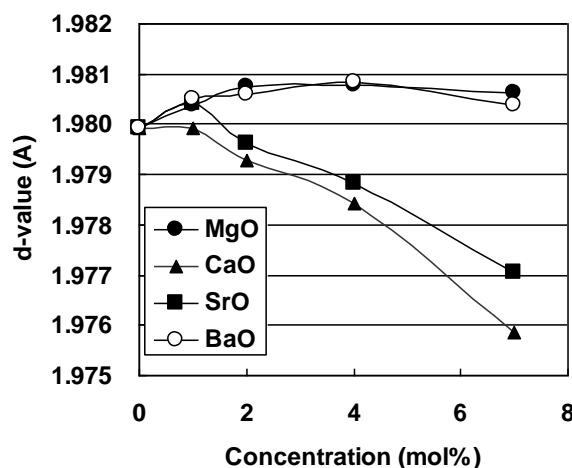


図2: d 値の酸化物添加量依存性

3. 実験結果、考察

$Ba(Ti,Zr)O_3$ 系材料において、CaO, SrO, BaOの添加が耐還元性付与に有効であることが昨年度明らかになった¹⁾ことから、同じペロブスカイト構造を有する $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ においても、2価の陽イオンの添加が耐還元性付与に有効と考え、MgO, CaO, SrO, BaOの添加について検討した。無添加の厚膜は還元雰囲気での焼成によって還元し、電気特性の測定ができなかったが、1mol%以上添加したものは耐還元性を示した。図2に $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 系厚膜の200ピークの d 値の添加物依存性を示す。Shannonのイオン半径

によると、 Mg^{2+} のイオン半径は Ti^{4+} よりも大きく、 Ba^{2+} や Sr^{2+} よりも小さいことからMgOの添加量の増加に伴う d 値の上昇は、 Mg^{2+} がBサイトに置換していることを示している。同様に考えると、 Ca^{2+} もしくは Sr^{2+} を添加した場合に、 d 値は添加量が少ないときは上昇し、添加量の増加に伴い減少に転じていることから、少量の添加では Ca^{2+} もしくは Sr^{2+} はBサイトに置換し、添加量が増えるとAサイトにも置換したものと考えられた。 Ba^{2+} の場合はAサイト、Bサイトどちらにも置換している可能性がある。 $BaTiO_3$ 系材料の還元は、マイナス電荷を伴う酸素空孔の形成が起源と言われており²⁾、2価の陽イオンがBサイトに置換することで、酸素空孔で発生したマイナス電荷を補償し、耐還元性が付与されたものと考えられた。そのため、いずれの添加物もBサイトへの置換が耐還元性付与のキーとなっている可能性が高く、 Ba^{2+} もBサイトに置換しているものと推察された。各添加物を4mol%添加した際のリーク電流特性を図3に示す。MgO添加した材料が最も低いリーク電流であった。そこで、MgOの添加量と電気特性について詳細に検討したところ、2から4mol%の添加で大きなチューナビリティを示すことが明らかとなった³⁾。さらに、耐還元付与のための添加物を2mol%のMgOに固定し、 $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ ($x=0.3, 0.4$)のチューナビリティを比較した。その結果を図4に示す。 $x=0.3$ では0.4よりも高いチューナビリティを示した。 $x=0.3$ では $2V/\mu m$ といった比較的低い電圧でも約65%といった大きなチューナビリティを示した。今後、焼成温度の低温度化やチューナブルフィルターへの応用を検討する。

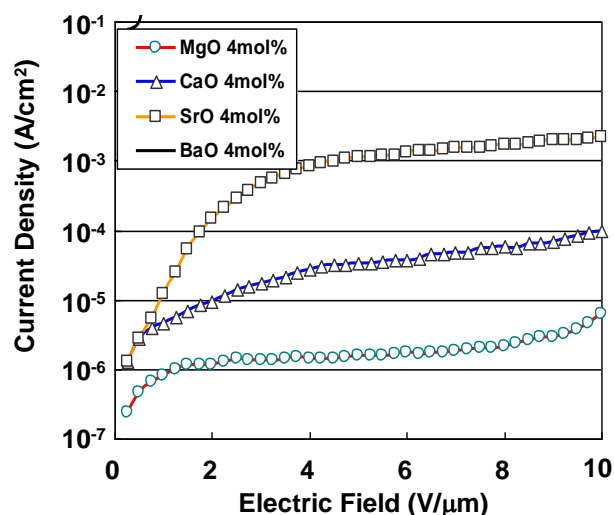


図3: MgO, CaO, SrO, BaOを4mol%添加した $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 系厚膜のリーク電流特性

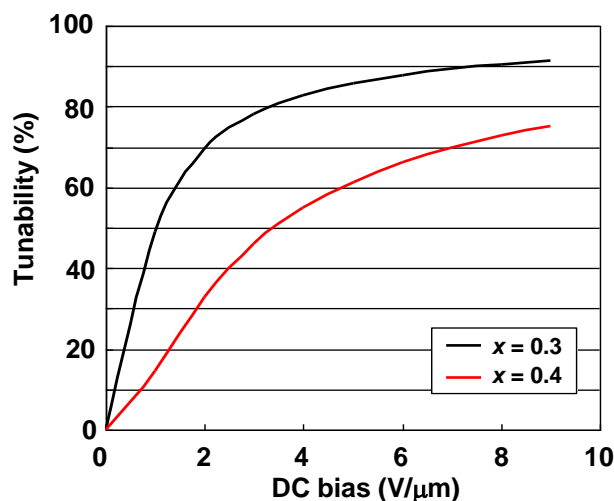


図4: $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ 系厚膜($x=0.3, 0.4$)のチューナビリティ

「参考文献」

- 1) 坂井ほか:富山県工業技術センター研究報告23(2009)104.
- 2) 村田製作所編:セラミックコンデンサの基礎と応用, オーム社
- 3) Sakai *et al.* : Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010)09MA12.

キーワード：強誘電体，チタン酸バリウムストロンチウム，耐還元，ニッケル

Development of Printable Materials Suitable for High Frequency Tunable Devices

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

$Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ ($x=0.3, 0.4$) doped with MgO, CaO, SrO, or BaO thick films with Ni electrodes were prepared by screen printing. MgO, CaO, SrO, or BaO doping were effective for preventing $(Ba,Sr)TiO_3$ from reduction. The leakage current of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thick films doped with 4 mol% of MgO were lower than those of thick films doped with CaO, SrO, or BaO. The tunabilities of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ and $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ thick films with MgO concentrations of 2 mol% at an electric field of $9 V/\mu m$ were approximately 75% and 90%, respectively.