



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102186792 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 31

- (21) 申请号 200980140734. 7
- (22) 申请日 2009. 10. 05
- (30) 优先权数据  
2008-265050 2008. 10. 14 JP
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2011. 04. 13
- (86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2009/005140 2009. 10. 05
- (87) PCT国际申请的公布数据  
W02010/044213 JA 2010. 04. 22
- (73) 专利权人 松下电器产业株式会社  
地址 日本大阪府
- (72) 发明人 犬塚敦 元满弘法
- (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
代理人 汪惠民
- (51) Int. Cl.  
C04B 35/16 (2006. 01)  
H01F 17/04 (2006. 01)
- (56) 对比文件  
CN 1228068 A, 1999. 09. 08, 图 8, 说明书第 2

页第 3 段 - 第 3 页最后 1 段, 第 10 页第 3 段。  
 US 6392525 B1, 2002. 05. 21, 图 1, 第 5 栏第 2 段, 第 7 栏第 19 ~ 50 行, 第 8 栏第 18 ~ 27 行。  
 CN 1228068 A, 1999. 09. 08, 图 8, 说明书第 2 页第 3 段 - 第 3 页最后 1 段, 第 10 页第 3 段。  
 US 6392525 B1, 2002. 05. 21, 图 1, 第 5 栏第 2 段, 第 7 栏第 19 ~ 50 行, 第 8 栏第 18 ~ 27 行。

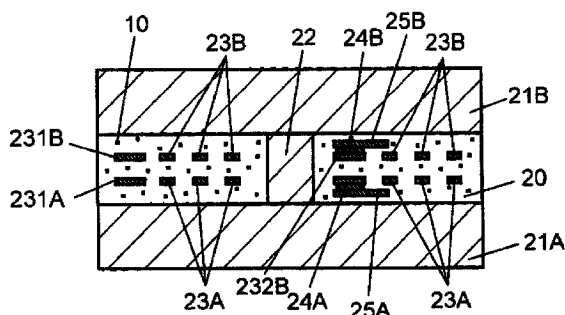
审查员 栾奇

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称  
陶瓷层叠部件及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种陶瓷层叠部件, 其具有铁氧体磁性层和玻璃陶瓷层, 所述玻璃陶瓷层以硼硅酸玻璃作为主成分, 与铁氧体磁性层层叠, 埋置有银的内部导体。在玻璃陶瓷层中分散地存在有铝和银共存的微小区域。



1. 一种陶瓷层叠部件,其特征在于,  
具有铁氧体磁性层和玻璃陶瓷层,所述玻璃陶瓷层以硼硅酸玻璃作为主成分并与所述铁氧体磁性层层叠,且埋置有银内部导体,  
在所述玻璃陶瓷层中,在无法检测出银的玻璃陶瓷的基质中分散地存在有铝和银共存的  $5\mu\text{m}$  以下的微小区域。
2. 一种陶瓷层叠部件的制造方法,其特征在于包括如下步骤,即:  
制作将硼硅酸玻璃粉末、晶体二氧化硅和氧化铝水合物粉末混合成形的玻璃陶瓷生片的步骤;  
在所述玻璃陶瓷生片内形成银内部导体的步骤;  
将铁氧体生片与所述玻璃陶瓷生片层叠,形成层叠体的步骤;  
将所述层叠体在银的熔点以下烧成的步骤,  
其中在制作所述玻璃陶瓷生片的步骤中,在所述玻璃陶瓷生片中将所述氧化铝水合物的配合量设为 0.5 重量%以上且 4.5 重量%以下。
3. 根据权利要求 2 所述的陶瓷层叠部件的制造方法,其中,所述氧化铝水合物粉末是  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{AlOOH}$  中的至少任意一种。
4. 根据权利要求 2 所述的陶瓷层叠部件的制造方法,其中,在制作所述玻璃陶瓷生片的步骤中,添加  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  的至少一方。

## 陶瓷层叠部件及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种在各种电子设备中使用的陶瓷层叠部件,特别涉及可以在低温下烧结的陶瓷层叠部件。

### 背景技术

[0002] 伴随着电子设备所处理的信息量的增大和高速化,对于搭载于电子设备中的陶瓷层叠部件要求应对更高的频率。为了应对高频化,有效的做法是减少陶瓷层叠部件内部的电路图案的寄生电容。为此要求在陶瓷层叠部件中使用的绝缘材料为低介电常数。

[0003] 另外,此种陶瓷层叠部件中,作为形成于其内部的电路图案配线的材质,为了减小电路内的电阻,大多使用具有高电导率的银。所以,低介电常数的绝缘材料需要在作为银的熔点以下的 900°C 左右烧结、致密化。

[0004] 作为满足此种条件的低介电常数的绝缘材料,熟知的是加入了二氧化硅、氧化铝、镁橄榄石、堇青石等填充剂的硼硅酸玻璃材料。在应对高频的陶瓷层叠部件中,经常使用在硼硅酸玻璃中混合有填充剂的玻璃陶瓷。特别是,在与作为磁性材料的铁氧体同时烧成的情况下,为了调整热膨胀系数,经常将结晶性二氧化硅作为填充剂使用。此种低温烧结玻璃例如公开于专利文献 1 中。

[0005] 但是,在将以往的硼硅酸玻璃作为低介电常数材料用于玻璃陶瓷层中的情况下,银会扩散到硼硅酸玻璃中的很宽的范围。由此,在陶瓷层叠部件内会产生银的迁移反应而容易引起短路等故障,可靠性降低。

[0006] 特别是,在将玻璃陶瓷层与铁氧体磁性层同时烧成的情况下,银的扩散得到促进,陶瓷层叠部件的可靠性明显地降低。

[0007] 专利文献 1:日本特开平 11-171640 号公报

### 发明内容

[0008] 本发明提供一种抑制了银的迁移的可靠性高的陶瓷层叠部件。本发明的陶瓷层叠部件具有铁氧体磁性层和玻璃陶瓷层,上述玻璃陶瓷层以硼硅酸玻璃作为主成分,与铁氧体磁性层层叠,埋置有银的内部导体。在玻璃陶瓷层中分散地存在有铝和银共存在微小区域。此种陶瓷层叠部件是按如下的步骤制作的。首先,制作将硼硅酸玻璃粉末、晶体二氧化硅和氧化铝水合物粉末混合成形的玻璃陶瓷生片。此时,在玻璃陶瓷生片中,将氧化铝水合物的配合量设为 0.5 重量%以上、4.5 重量%以下。然后,在该玻璃陶瓷生片内形成银的内部导体。接下来,将铁氧体生片与玻璃陶瓷生片层叠,形成层叠体,将该层叠体在银的熔点以下烧成。

[0009] 该构成中,银在玻璃陶瓷层中不会扩散到宽的范围,而是与铝一起固定于混合到硼硅酸玻璃中的氧化铝水合物的微小的分散区域。由此,即使在电场中、在 H<sub>2</sub>O 的存在下,也可以抑制银的迁移。

## 附图说明

[0010] 图 1 是本发明的实施方式的陶瓷层叠部件的内部剖面图。

[0011] 图 2 是图 1 所示的陶瓷层叠部件的分解立体图。

[0012] 图 3 是图 1 所示的陶瓷层叠部件的外观图。

## 具体实施方式

[0013] 下面,作为本发明的陶瓷层叠部件,以将铁氧体生片与玻璃陶瓷生片同时烧成而得的共态噪声滤波器作为一例进行说明。图 1 是陶瓷层叠部件的剖面图,图 2 是该陶瓷层叠部件的分解立体图,图 3 是该陶瓷层叠部件的外观图。图 1 表示图 2 的 1-1 线的剖面。

[0014] 如图 1 所示,陶瓷层叠部件具有:以硼硅酸玻璃作为主成分的玻璃陶瓷层 20、铁氧体磁性层 21A、21B、铁氧体通孔 (ferrite via) 22、银 (Ag) 的平面线圈 23A、23B。在玻璃陶瓷层 20 内,分散有铝 (Al) 和 Ag 共存的微小区域 10。铁氧体磁性层 21A、21B 夹持着玻璃陶瓷层 20。

[0015] 如图 1、图 2 所示,平面线圈 23A 形成于层 20D 中,引出导线 25A 形成于层 20E 中。平面线圈 23A 的一个端部从 Ag 通孔电极 24A 经由引出导线 25A 与图 3 所示的外部端面电极 26 中的一个电连接。平面线圈 23B 形成于层 20C 中,引出导线 25B 形成于层 20B 中。平面线圈 23B 的一个端部 232B 经由 Ag 通孔电极 24B、引出导线 25B 与外部端面电极 26 中的另一个电连接。平面线圈 23A、23B 的另一个端部 231A、231B 与外部端面电极 26 的剩下的两个电连接。层 20A ~ 20E 形成玻璃陶瓷层 20。

[0016] 下面,对此种构成的陶瓷层叠部件的制造过程的例子进行说明。首先,将成为玻璃陶瓷层 20 的原材料的硼硅酸玻璃粉末、晶体二氧化硅粉末与  $Al(OH)_3$  粉末混合,将所得的混合粉末与粘合剂、溶剂混合而制作陶瓷料浆。混合粉末例如由 68.5 重量%的硼硅酸玻璃粉末、29 重量%的晶体二氧化硅粉末、2.5 重量%的  $Al(OH)_3$  粉末构成。作为粘合剂,例如可以使用丙烯酸树脂,作为溶剂,例如可以使用甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。将所制备的陶瓷料浆利用刮刀法例如以达到  $25\mu m$  左右的厚度的方式进行薄片成形,制作在玻璃陶瓷层 20 中使用的玻璃陶瓷生片。

[0017] 同样地,将能够在  $900^\circ C$  以下烧成的 Ni-Zn-Cu 铁氧体粉末、粘合剂和溶剂使用球磨机混合,制作陶瓷料浆。作为粘合剂,例如可以使用丁醛树脂和邻苯二甲酸系的增塑剂,作为溶剂,例如可以使用乙酸丁酯、丁醇等。由所制备的陶瓷料浆,利用刮刀法,例如以达到  $50\sim 100\mu m$  左右的厚度的方式进行薄片成形,制作在铁氧体磁性层 21A、21B 中使用的铁氧体的生片。

[0018] 然后,在玻璃陶瓷生片中,使用 Ag 膏剂在层 20B、20D 中形成成为 Ag 通孔电极 24A、24B 的用于层间的电连接的通孔电极。另外,使用印刷法或转印法,在层 20C、20D 中形成成为平面线圈 23A、23B 的 Ag 的平面线圈导体。另外,使用 Ag 膏剂在层 20B、20E 中形成成为引出导线 25A、25B 的导体部。此后,如图 2 的构成所示那样依次层叠 2 张铁氧体生片和各玻璃陶瓷生片而制作层叠体。铁氧体通孔 22 是在平面线圈的轴附近开设孔,向其中填充铁氧体膏剂而形成的。

[0019] 然后将所制作的层叠体在  $900^\circ C$  下烧成,制作在玻璃陶瓷层 20 中埋置有两个平面线圈 23A、23B 的作为层叠结构体的层叠烧成体。在该层叠烧成体的向外部侧面露出的引出

导线 25A、25B 及端部 231A、231B 的端面,与之电连接地涂布 Ag 膏剂而形成 Ag 金属化层。继而,实施镀 Ni、镀 Sn,形成外部端面电极 26。

[0020] 而且,作为玻璃陶瓷生片、铁氧体生片中所用的粘合剂,可以使用以适量的增塑剂控制了层叠性的丁醛树脂系及丙烯酸系的粘合剂。即,可以使用通常所用的粘合剂,没有特别限定。

[0021] 另外,作为溶剂,可以使用酯系、酮系、醇系的溶剂,根据需要也可以使用用于控制干燥速度的高沸点溶剂。酯系的溶剂例如为乙酸乙酯、乙酸丁酯,酮系的溶剂例如为甲苯、甲乙酮 (MEK),醇系的溶剂例如为异丙醇 (IPA)、丁醇。如此所述,溶剂没有特别限定。

[0022] 另外,混合的方法除了球磨机以外,也可以使用介质搅拌磨机等普遍所知的方法,没有特别限定。另外,薄片形成方法除了刮刀法以外,也可以使用加压薄片成形等普遍所知的方法,没有特别限定。

[0023] 本实施方式中,构成 Ag 通孔电极 24A、24B 或平面线圈 23A、23B 的 Ag 在烧成时不会在玻璃陶瓷层 20 中扩散到宽的范围。此外,Ag 被与 Al 一起固定于混合到硼硅酸玻璃中的氧化铝水合物 ( $Al(OH)_3$  粉末) 的微小的分散区域中。其结果是,陶瓷层叠部件的玻璃陶瓷层 20 具有分散了 Al 和 Ag 共存的微小区域 10 的结构。由此,即使在电场中、在  $H_2O$  的存在下,也可以抑制 Ag 的迁移。

[0024] 下面,对如上所述地制作陶瓷层叠部件 (样品 A) 并确认其效果的结果进行说明。为了比较,制作并评价了使用未添加  $Al(OH)_3$  粉末的玻璃陶瓷生片的陶瓷层叠部件 (样品 B)。另外,还制作并评价了使用取代  $Al(OH)_3$  粉末而添加了等量的  $Al_2O_3$  粉末的玻璃陶瓷生片的陶瓷层叠部件 (样品 C)。此外,还制作并评价了未使用铁氧体生片而仅使用在样品 B 中所用的玻璃陶瓷生片来内置平面线圈的陶瓷层叠部件 (样品 D)。这是为了同未与铁氧体同时烧成的情况比较。这些样品除了所用的材料以外,是经过相同的过程制作的。

[0025] 首先,对样品 A、样品 B、样品 C、样品 D 的断面进行能量色散型的元素映射图分析。其结果是,样品 A 中,在无法检测出 Ag 的玻璃陶瓷层 20 的基质中分散有 Al 和 Ag 共存的  $5\mu m$  以下的微小区域 10。与之不同,样品 B 中,Ag 扩散到玻璃陶瓷层的较宽的范围,并且观察到一部分能够强烈地检测出 Ag 的微小区域。样品 C 中,观察到仅检测出 Al 的微小区域和强烈地检测出 Ag 的微小区域,Ag 在玻璃陶瓷层中扩散到较宽的范围。样品 D 中,在玻璃陶瓷层中基本上无法检测出 Ag。该结果表明,在与铁氧体的同时烧成中,Ag 的扩散得到促进。像这样,仅在与铁氧体同时烧成时向玻璃陶瓷层 20 中添加有氧化铝水合物的情况下,因与铁氧体的同时烧成而促进了扩散的 Ag 被固定于 Al 中。

[0026] (表 1) 中,对各自 100 个陶瓷层叠部件进行借助高压锅偏压试验的可靠性试验 (PCBT 试验),将其结果以不良率表示。PCBT 试验中,在对平面线圈 23A、23B 之间施加了 5V 的施加电压的状态下,在 2 个大气压、湿度 85%、温度  $125^\circ C$  的环境下放置 48 小时。其结果是,将绝缘电阻降低为  $1 \times 10^6 \Omega$  以下的判断为不良。

[0027] [表 1]

[0028]

样品	添加物	铁氧体磁性层	不良率 (%)
A	$Al(OH)_3$	有	0

B	无	有	62
C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	有	54
D	无	无	0

[0029] 在未与铁氧体同时烧成的样品 D 的情况下, 由于在玻璃陶瓷层中 Ag 基本上没有扩散, 因此在 PCBT 试验中没有产生不良。在与铁氧体同时烧成了的样品 B、样品 C 的情况下, 由于 Ag 在玻璃陶瓷层中以较宽的范围扩散, 因此在 PCBT 试验中产生不良。与之不同, 样品 A 中, 向玻璃陶瓷层 20 中添加有作为氧化铝水合物的 Al(OH)<sub>3</sub>。这样, 在玻璃陶瓷层 20 中 Ag 就被固定于 Al 中, 在 PCBT 试验中没有产生不良。像这样在本实施方式中就可以制造高可靠性的陶瓷层叠部件。

[0030] 而且, 硼硅酸玻璃是以 SiO<sub>2</sub> 为骨架而添加有硼 (B) 并在 900°C 以下软化熔融的玻璃。此外, 也可以少量添加微量的 Al 或 K 之类的碱、Ca 等碱土类等。硼硅酸玻璃中的 B 的组成以氧化物换算最好为 15 重量%以上、28 重量%以下。如果硼硅酸玻璃中的 B 的组成以氧化物换算为少于 15 重量%, 则玻璃的软化点就会变为高温, 无法获得足够致密的烧成体。另外如果硼硅酸玻璃中的 B 的组成以氧化物换算超过 28 重量%, 则难以稳定地制造玻璃粉末。

[0031] 另外, 将晶体二氧化硅粉末的含量设为 20 重量%以上、40 重量%以下。如果小于 20 重量%, 则与铁氧体的热膨胀系数的差就会变得过大, 在同时烧成时在玻璃陶瓷层中产生龟裂的可能性提高。如果超过 40 重量%, 则不能使玻璃陶瓷层 20 的烧结充分地进行, 无法获得足够致密的玻璃陶瓷层 20。在添加有 20 重量%的晶体二氧化硅粉末的情况下, 玻璃陶瓷的热膨胀系数为  $54 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , 如果是在此以上的热膨胀系数, 就可以不向玻璃陶瓷层 20 中引入龟裂地与铁氧体同时烧成。

[0032] 另外, 即使取代 Al(OH)<sub>3</sub> 而利用作为氧化铝水合物的 AlOOH, 在经过与样品 A 相同的过程制作样品 E, 并实施了 PCBT 试验的情况下, 不良率也为零。像这样, 即使在使用 AlOOH 的情况下, 也可以制作具有高可靠性的陶瓷层叠部件。而且, 即使将 AlOOH 与 Al(OH)<sub>3</sub> 并用, 不良率也为零。像这样, 只要将作为 AlOOH、Al(OH)<sub>3</sub> 的至少任意一种的氧化铝水合物粉末添加到玻璃陶瓷生片中即可。但是, 由于 Al(OH)<sub>3</sub> 在生产性方面更为优异, 因此优选。

[0033] 而且, 为了使所添加的氧化铝水合物变为氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 需要设为 1000°C 以上的高温。本实施方式中, 由于与 Ag 同时烧成, 因此在 Ag 的熔点以下、优选在 900°C 附近烧成。所以, 烧成后的玻璃陶瓷层 20 中的氧化铝水合物不会变为氧化铝。在 X 射线衍射的分析中也没有检测出氧化铝。像这样, 本实施方式的氧化铝水合物的添加的作用与通常作为玻璃材料的填充剂使用的氧化铝的添加作用是完全不同的。

[0034] 下面, 对针对氧化铝水合物的配合量进行研究的结果加以说明。将配合到形成玻璃陶瓷层 20 的生片中的硼硅酸玻璃与晶体二氧化硅的配合比固定为 70 : 30 的重量比, 以 0.1 重量% ~ 5 重量% 的范围配合 Al(OH)<sub>3</sub>。该条件下, 使用总量设为 100 重量% 的混合粉末, 经过与样品 A 相同的过程制作层叠陶瓷部件 (样品 F ~ 样品 R), 实施 PCBT 试验。将其结果表示于 (表 2) 中。

[0035] [表 2]

[0036]

样品	Al(OH) <sub>3</sub> 添加量 (重量%)	不良率 (%)
F	0.1	45
G	0.5	0
H	1.0	0
J	1.5	0
K	2.5	0
L	3.5	0
M	4.0	0
N	4.5	0
P	5.0	38

[0037] 如(表2)所示,在Al(OH)<sub>3</sub>的配合量(添加量)为0.5重量%以上、4.5重量%以下的范围中不良率为零(样品G~样品N)。在配合量为0.1重量%的样品F中,在玻璃陶瓷层中较宽的范围中检测出Ag。这可以认为是因为,由于Al(OH)<sub>3</sub>的配合量少,因此氧化铝水合物的效果不够充分。另外,在配合量为5重量%的样品P中,观察到将Al和Ag共存的微小区域连接起来的部位。对此可以认为,当Al(OH)<sub>3</sub>的配合量过多时,就会产生此种现象,不良率增大。根据以上情况,形成玻璃陶瓷层20的玻璃陶瓷生片的陶瓷成分中的Al(OH)<sub>3</sub>的配合量需要设为0.5重量%以上、4.5重量%以下。而且虽然未给出数据,然而确认,在使用了A100H的情况下,以摩尔百分率换算也需要设为该配合量的范围。

[0038] 下面,对即使混合氧化铝水合物以外的添加物也可以看到氧化铝水合物的效果进行说明。

[0039] 制备将配合到玻璃陶瓷层用的生片中的硼硅酸玻璃、晶体二氧化硅、Mg(OH)<sub>2</sub>和Al(OH)<sub>3</sub>的配合比以68:28:2:2的重量比配合的混合粉末。使用该混合粉末,经过与样品A相同的过程制作层叠陶瓷部件(样品Q)。

[0040] 另外,为了比较,制备将配合到玻璃陶瓷层用的生片中的硼硅酸玻璃、晶体二氧化硅和Mg(OH)<sub>2</sub>的配合比以69:29:2的重量比配合的混合粉末。使用该混合粉末,经过与样品A相同的过程制作陶瓷层叠部件(样品R)。使用这些样品,实施PCBT试验。将其结果表示于(表3)中。

[0041] [表3]

[0042]

样品	添加物	不良率 (%)
A	Al(OH) <sub>3</sub>	0
Q	Al(OH) <sub>3</sub> +Mg(OH) <sub>2</sub>	0
R	Mg(OH) <sub>2</sub>	49

[0043] 使用了硼硅酸玻璃的生片在保管中容易在生片上析出硼酸。使用析出了硼酸的生片的陶瓷层叠部件中,在层叠面中形成空孔,可靠性劣化。为了抑制该硼酸析出,特别有效的做法是添加  $Mg(OH)_2$ 。

[0044] 但是,在添加  $Mg(OH)_2$  而未添加  $Al(OH)_3$  的样品 R 中,在 PCBT 试验中产生不良。另一方面,在添加了  $Mg(OH)_2$  和  $Al(OH)_3$  的样品 Q 中,与样品 A 相同未产生不良。如此所述,在含有  $Mg(OH)_2$  的情况下,通过配合  $Al(OH)_3$ ,也会提高可靠性。由于如上所述,通过添加  $Mg(OH)_2$ ,可以抑制硼酸的析出,因此氧化铝水合物与  $Mg(OH)_2$  的同时添加在用于制作可靠性高的陶瓷层叠部件的效果方面较大。

[0045] 另外确认,除了  $Mg(OH)_2$  以外,还少量配合  $CaCO_3$  等其他的物质,也可以发挥由氧化铝水合物带来的效果。

[0046] 而且,以上的实施方式中作为陶瓷层叠部件以共态噪声滤波器作为一例进行了说明。但是,本发明并不限于此。对于内置在电路配线图案内产生电位差的电路的陶瓷滤波器或陶瓷多层基板之类的其他的陶瓷层叠部件,也可以同样地适用。

[0047] 另外,虽然在本实施方式中对将玻璃陶瓷层 20 以铁氧体磁性层 21A、21B 夹持的结构进行了说明,然而本发明并不限于此。可以适用于将玻璃陶瓷层与铁氧体磁性层相接地烧结的情况。

[0048] 工业上的利用可能性

[0049] 本发明的陶瓷层叠部件包括铁氧体磁性层和以硼硅酸玻璃为主成分且含有 Ag 的内部导体的玻璃陶瓷层。通过向形成该玻璃陶瓷层的玻璃陶瓷生片中配合氧化铝水合物,玻璃陶瓷层就会变为分散有 Al 和 Ag 共存的微小区域的状态。其结果是,由于可以制作可靠性高的陶瓷层叠部件,因此作为应对高频的陶瓷层叠部件来说十分有用。

[0050] 符号说明

[0051] 10 Al 与 Ag 共存的微小区域,20 玻璃陶瓷层,20A、20B、20C、20D、20E 层,21A、21B 铁氧体磁性层,22 铁氧体通孔,23A、23B 平面线圈,24A、24B Ag 通孔电极,25A、25B 引出导线,26 外部端面电极,231A、231B、232B 端部



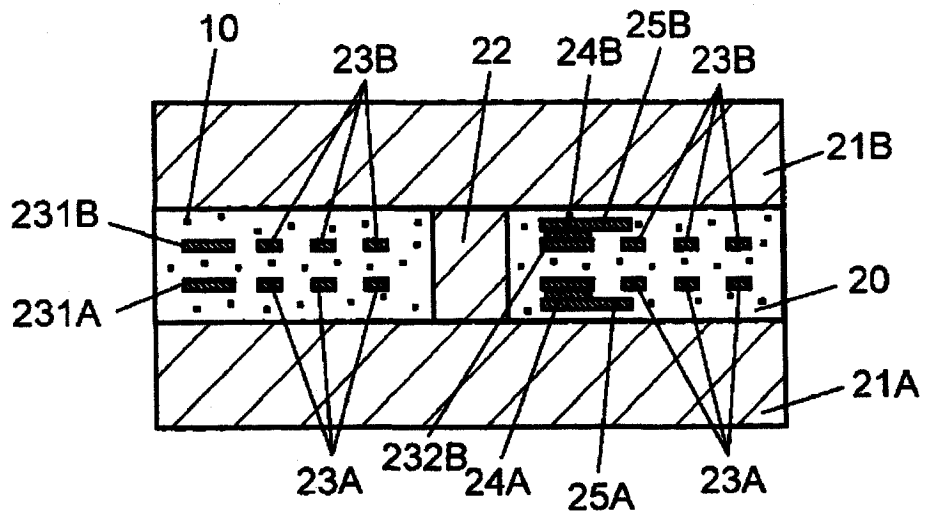


图 1

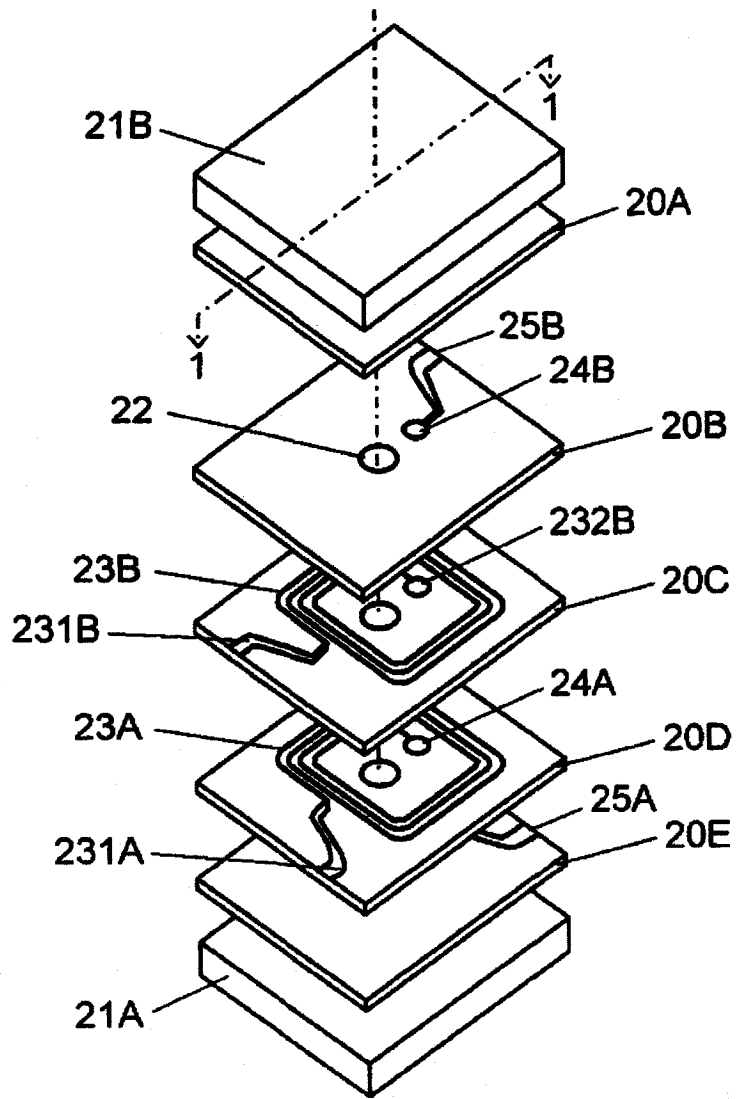


图 2

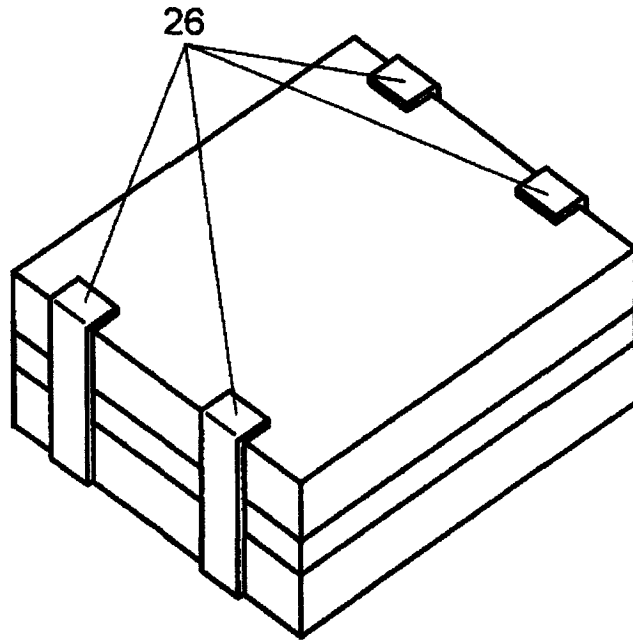


图 3