

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4507012号
(P4507012)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.		F I			
H05K 3/46	(2006.01)	H05K 3/46			N
H05K 1/11	(2006.01)	H05K 3/46			H
		H05K 1/11			N

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-555006 (P2007-555006)	(73) 特許権者	000005083 日立金属株式会社 東京都港区芝浦一丁目2番1号
(86) (22) 出願日	平成19年1月23日(2007.1.23)	(74) 代理人	100080012 弁理士 高石 橋馬
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/050993	(72) 発明者	池田 初男 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
(87) 国際公開番号	W02007/083811	(72) 発明者	市川 耕司 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
(87) 国際公開日	平成19年7月26日(2007.7.26)	審査官	藤田 和英
審査請求日	平成21年8月4日(2009.8.4)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-13994 (P2006-13994)		
(32) 優先日	平成18年1月23日(2006.1.23)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-104383 (P2006-104383)		
(32) 優先日	平成18年4月5日(2006.4.5)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層セラミック基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数のセラミックグリーンシートの積層及び焼成により得られ、内部に導体パターン及びビア導体が形成されている多層セラミック基板であって、前記ビア導体は、平均粒径2.5µm以下のAg粉末88~94質量%及びPd粉末0.1~3質量%を含有し、前記Ag粉末及び前記Pd粉末の合計含有率が88.1~95質量%でありガラス成分を含まない導体ペーストを用いて、焼成後の孔径が150µm以下でアスペクト比(ビア長さ/ビア直径)が0.2~1のビア孔内に形成され、粒径が25µm以上のAg結晶粒を含有し、かつ10%以下の空隙率を有することを特徴とする多層セラミック基板。

【請求項2】

請求項1に記載の多層セラミック基板において、前記導体ペーストは、前記Ag粉末の平均粒径に対する前記Pd粉末の平均粒径の比が0.03~1であることを特徴とする多層セラミック基板。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の多層セラミック基板において、前記セラミックグリーンシートが、35~190µmの厚さに成形されたものであることを特徴とする多層セラミック基板。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の多層セラミック基板において、粒径が25µm以上のAg結晶粒の前記ビア導体における面積率が5~50%であることを特徴とする多層セラミック

基板。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の多層セラミック基板において、前記Ag結晶粒は12～20 μmの平均粒径を有することを特徴とする多層セラミック基板。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の多層セラミック基板において、前記空隙の円相当径は15 μm以下であることを特徴とする多層セラミック基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、搭載した半導体、チップ部品等、及び内蔵したコンデンサ及びコイルを接続してなり、高い寸法精度及び接続信頼性を有する多層セラミック基板、及びその製造方法、並びにこれに用いる導体ペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体LSI、チップ部品等は小型化及び端子間の狭ピッチ化が進んでおり、これらを実装する多層セラミック基板も、位置の高精度化及び狭ピッチ化への対応が求められている。現在広く用いられている多層セラミック基板は、絶縁性アルミナ焼結体基板の表面に、タングステン、モリブデン等の高融点金属からなる配線が形成されたものである。しかし、タングステン、モリブデン等の高融点金属は導体抵抗が大きく、高周波領域の損失が大きいため、低抵抗配線が必要な部品や高周波用部品では使用することが不可能であった。そこで、タングステン、モリブデン等の金属に変わって銅、銀、金等の低抵抗金属の使用が可能な、低温焼結セラミック基板が、特に携帯電話用部品を中心に使用されてきている。銅、銀、金等の融点が高い金属を用いた場合、セラミック基板は800～1000程度の低温で焼結及び緻密化することが必要である。低温焼結セラミック基板は、低温焼結セラミックス(LTCC: Low Temperature Co-fired Ceramics)を用いた基板で、LTCC基板と呼ぶことができる。

【0003】

多層セラミック基板を得るための焼結工程において、セラミックスは10～20%程度収縮する。無機質原料粉のロット、グリーンシートのバインダの組成、グリーンシートを構成する粉体粒度等のばらつきにより、収縮率を一定に管理することは非常に困難であり、ロット間で±1%近くの変動がある。また銀等の低融点金属粉のペーストにより形成される内部配線パターンや表層の導体パターンは、焼結収縮挙動がセラミックスと異なるため、焼結後のLTCC基板は反り等の変形が生じる。これらの収縮率の変動や変形等を低減するため、グリーンシートのロットごとに内部や表層の配線パターンを選択したり、収縮率がグリーンシートと異なるセラミックペーストを積層体の表裏に塗布したりして対策する必要がある。

【0004】

このような課題を解決するために、特許第2554415号は、有機バインダに分散させたセラミック粉末と、焼結性無機バインダ(ガラス成分)との混合物からなるセラミック成形体の表面に、非金属無機粒子を有機バインダに分散させた混合物からなる可撓性強制層を密着させ、有機バインダをセラミック成形体と強制層の両方から揮発させ、焼結した後に、得られたセラミック焼結体から強制層を除く方法を開示している。この方法によると、セラミック成形体に含まれる焼結性無機バインダは強制層に50 μm以下の深さまで浸透し、セラミック成形体と強制層とを結合させるが、無機粒子からなる強制層は実質的に焼結しないために収縮せず、それに密着したセラミック成形体の積層面(X-Y面)での収縮が抑制される。このようにX-Y面の収縮を抑制して焼成する方法は、無収縮工法と呼ばれる。

【0005】

最近では多層セラミック基板の小型化及び薄型化とともに素子数の増加及び回路の複雑

10

20

30

40

50

化が進み、内部の導体パターンやビア導体の微細化が進んでいる。ビア導体は焼成後の孔径が150 μm 以下のものが主流であるが、今後更なる小径化につれて、100 μm 、80 μm といった小径のものが必要とされる。微細ビア孔はレーザ加工により形成されるが、ビア孔にはテーパがつくため、ビア底部の穴径はさらに小さくなる。このようにビア孔径が小さくなってゆくと、ビアのアスペクト比（ビア長さ/ビア直径）が大きくなり、従来と同じ導体ペーストでは充填性が不十分となり、焼成後大きな空間ができてしまう。このような空間が生じると、上下の電極間での接続の信頼性が低下したり、ビア導体の抵抗値が高くなったり、場合によってはメッキ液の染み込み等により信頼性が低下したりする。

【0006】

通常のリソグラフィではグリーンシートが10~20%程度縮むため、焼成前のビア孔及び印刷パターンはともに縮み代のみで大きめに形成されるが、無リソグラフィではX-Y方向に縮まないため、焼成前のビア孔及び印刷パターンはともにリソグラフィの場合より小さくする必要があり、このため、無リソグラフィの方が、印刷時のビア孔及びビアパッドの小径化が必要である。また無リソグラフィではX-Y方向に縮まない分、厚さ方向に約30~50%程度縮むため、焼成後の目標厚さを得るためにグリーンシートをより厚くする必要があり、このため、印刷時のビア孔のアスペクト比がリソグラフィに比べて大きく、ビア孔への導体の充填はさらに困難となる。

【0007】

特開2000-285731号は、複数枚積層したグリーンシートと、その両面に配置した熱収縮抑制シートを焼成して、セラミック多層基板を製造する方法において、95重量%以上が平均粒径3~10 μm のAg粉末である導体粉末と有機ビヒクルとを含み、ガラスフリットを含まないビア孔充填用導体ペーストを、グリーンシートに設けられたビア孔に充填する方法を開示している。この方法によると、焼結により導体ペーストとグリーンシートとの間に大きなズレが生じないため、ビア導体と基板との間に空隙が生じ難く、基板にクラックも発生しにくい。しかしビア孔の径がさらに小さく、アスペクト比がさらに大きくなると、ビア孔への導体ペーストの充填性が悪くなり、十分な性能が得られない。

【0008】

特開平1-107591号は、銀粉とロジウム粉及び/又は有機ロジウム化合物がビヒクル中に分散し、無機結合剤としてガラスフリットを実質的に含有しない導体組成物を、ガラス又は低温焼成セラミックの基体に塗布し、焼成することにより、半田濡れ性が改善された電気回路基板が得られることを開示している。しかし、この文献はビア孔径やビア孔への導体組成物の充填性について全く言及していない。ビア孔がさらに小さくなり、アスペクト比が大きくなると、ビア孔への導体組成物の充填性は著しく低下すると考えられる。

【0009】

特開平8-274470号は、導体パターンが形成された複数の層を積層してなる多層配線基板であって、各層の導体パターン間に形成されたビアホールと、ビアホールに充填され導体パターン間を接続するビア導体とを有し、ビア導体の内部に直径約1~5 μm の複数の空隙部を散在させることによって、ビア導体の外面とビア孔の内壁とが密着した多層配線基板を開示している。しかし空隙部を形成させるために無機物質を多量に添加するので、ビア導体の抵抗値が増大するという問題がある。

【0010】

特開2002-198660号は、平均粒径が5 μm 以上のAg粉末と、平均粒径が1 μm 以下のAg粉末とを含有する導体ペーストを用いて、グリーンシートにサーマルビアホールを複数形成することにより、半導体部品からの熱を効率良く放散できる多層回路基板を製造する方法を開示している。しかしこの導体ペーストはビアホールへの充填性が不十分であるため、配線に用いると上下の電極間の接続が不十分であるだけでなく、メッキ液の染み込み等による信頼性の低下の問題が生じる。

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0011】**

10

20

30

40

50

従って本発明の目的は、小径のビア孔であっても導体ペーストの充填性が良く、焼成後にビア孔に導体が十分に充填されている多層セラミック基板を提供することである。

【0012】

本発明のもう一つの目的は、かかる多層セラミック基板に適した導体ペーストを提供することである。

【0013】

本発明のさらにもう一つの目的は、かかる多層セラミック基板を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、導体パターンを有する複数のセラミックグリーンシートを積層し、焼成することにより多層セラミック基板を製造する場合に、セラミックグリーンシートのビア孔に充填する導体ペーストとして、Ag微粉末及び少量のPd粉末を含有するものを用いると、高い充填性及び穴埋め性が得られることを発見し、本発明に想到した。

【0015】

すなわち、本発明の導体ペーストは、複数のセラミックグリーンシートの積層及び焼成により形成される多層セラミック基板のビア孔に充填されるもので、平均粒径2.5 μm以下のAg粉末88~94質量%及びPd粉末0.1~3質量%を含有し、前記導体ペーストにおける前記Ag粉末及び前記Pd粉末の合計含有率が88.1~95質量%であり、かつガラス成分を含まないことを特徴とする。

【0016】

前記Ag粉末の平均粒径に対する前記Pd粉末の平均粒径の比は0.03~1であるのが好ましい。本発明の導体ペーストはガラス成分を含まないのが好ましい。

【0017】

本発明の導体ペーストは、特に直径が約120 μm以下で、アスペクト比(ビア長さ/ビア直径)が1以上のビア孔を有するセラミックグリーンシート(焼成によりビア孔の直径は約150 μm以下となり、アスペクト比は0.2~1となる。)に用いると効果的である。無収縮工法の場合、焼成後のビア孔のアスペクト比を0.2~1にするためには、導体ペーストの印刷時のアスペクト比は1~2.5と非常に大きい。

【0018】

本発明の多層セラミック基板は、複数のセラミックグリーンシートの積層及び焼成により得られ、内部に導体パターン及びビア導体が形成されており、前記ビア導体は、平均粒径2.5 μm以下のAg粉末88~94質量%及びPd粉末0.1~3質量%を含有し、前記Ag粉末及び前記Pd粉末の合計含有率が88.1~95質量%でありガラス成分を含まない導体ペーストを用いて、焼成後の孔径が150 μm以下でアスペクト比(ビア長さ/ビア直径)が0.2~1のビア孔内に形成され、粒径が25 μm以上のAg結晶粒を含有し、かつ10%以下の空隙率を有することを特徴とする。

【0019】

粒径が25 μm以上のAg結晶粒の前記ビア導体における面積率は5~50%であるのが好ましい。前記Ag結晶粒は12~20 μmの平均粒径を有するのが好ましい。

【0020】

前記空隙の円相当径は15 μm以下であるのが好ましい。

【0021】

前記ビア導体は、上記いずれかの導体ペーストからなるのが好ましい。

【0022】

複数のセラミックグリーンシートの積層及び焼成により、内部に導体パターン及びビア導体が形成されている多層セラミック基板を製造する本発明の方法は、前記ビア導体を、平均粒径2.5 μm以下のAg粉末88~94質量%及びPd粉末0.1~3質量%を含有し、前記Ag粉末及び前記Pd粉末の合計含有率が88.1~95質量%でありガラス成分を含まない導体ペースト

10

20

30

40

50

トを、焼成後の孔径が $150\mu\text{m}$ 以下でアスペクト比（ビア長さ／ビア直径）が $0.2\sim 1$ のビア孔内に充填して焼成することによって形成することを特徴とする。

導体パターンの印刷及び／又は前記ビア孔内への前記導体ペーストの充填を行った複数のセラミックグリーンシートを積層し、前記セラミックグリーンシートの焼結温度では焼結しない無機粒子と有機物とを含有する拘束用グリーンシートを、前記セラミックグリーンシートの積層体の上面及び／又は下面に密着させて焼成し、その後前記拘束用グリーンシート部を除去するのが好ましい。

【発明の効果】

【0023】

本発明の導体ペーストは、抵抗率が十分に低く、小さな孔径のビア孔に対しても優れた充填性を有するとともに、焼成時の収縮が抑制されている（優れた穴埋め性を有する）ので、欠陥がなく、高い接続信頼性を有する多層セラミック基板を形成することができる。このような特徴を有する本発明の導体ペーストを無収縮工法に用いると、接続信頼性が高く、寸法精度に優れた多層セラミック基板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1(a)】多層セラミック基板の製造工程の一例を示す断面図である。

【図1(b)】多層セラミック基板の製造工程の他の例を示す断面図である。

【図1(c)】多層セラミック基板の製造工程のさらに他の例を示す断面図である。

【図2】多層セラミック集合基板の一例を示す斜視図である。

【図3】本発明のペーストからなるビア導体におけるAg結晶粒及び空隙を示す模式図である。

【図4】本発明の範囲外のペーストからなるビア導体におけるAg結晶粒及び空隙を示す模式図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

[1] 構成

(1) 多層セラミック基板

セラミックグリーンシートの焼成により多層セラミック基板を形成する際収縮が起こり、ビア孔の深さ（シートの厚さに相当）は収縮し、直径は拡大する。この傾向は特に無収縮工法で強い。その上ビア孔のアスペクト比（ビア長さ／ビア直径）が大きいため、孔径が焼成後に約 $150\mu\text{m}$ 以下と小さいビア孔では導体ペーストの充填及びビア導体の穴埋めを十分に行うのが難しい。本発明は、焼成による収縮を防止するために、焼成前には微細なAg結晶粒を焼成により著しく成長させる組成を有する導体ペーストを用いることを特徴とする。すなわち、焼成により一部のAg結晶粒を $25\mu\text{m}$ 以上に成長させることを特徴とする。これにより、焼成によりビア孔径が拡大しても、空隙率が小さいビア導体を得られる。しかしAg結晶粒が極端に大きく成長するとかえって空隙率が增大するので、Ag結晶粒の最大粒径は $50\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。ここでAg結晶粒の粒径は、SEM写真等から求めた円相当径（Ag結晶粒の面積と同じ面積を有する円の直径）により表す。写真からの面積の算出は、面積計算ソフト（例えば、イメージセンス社の汎用画像処理ソフトNIH Image又はImage J）を使用することができる。

【0026】

粒径 $25\mu\text{m}$ 以上のAg結晶粒のビア導体における面積率は $5\sim 50\%$ であるのが好ましい。 $25\mu\text{m}$ 以上のAg結晶粒の面積率は、イオンポリッシュしたビア導体の断面の走査電子顕微鏡（SEM）写真から、ビア導体の断面積 S_0 及び粒径 $25\mu\text{m}$ 以上のAg結晶粒の面積の合計 S を求め、 $(S/S_0) \times 100(\%)$ により算出することができる。イオンポリッシュ加工は、アルゴンイオンにより露出断面を研磨する方法で、多層セラミック基板のように硬いセラミックと柔らかい金属が混在した断面でもきれいな鏡面に仕上げることができる。なお光学顕微鏡でもある程度の観察が可能であり、またFIB (Focused Ion Beam) によるSIM (Scanning Ion Microscope) 像から求めることもできる。

10

20

30

40

50

【0027】

Ag結晶粒の平均粒径は12~20 μm であるのが好ましい。20 μm より大きなAg結晶粒のみになると、大きな空隙が生じてしまう。比較的大きなAg結晶粒と小さなAg結晶粒とを混在させることにより、大きな空隙の発生を防止することができる。

【0028】

ビア導体に空隙が存在しない方が良いが、完全になくすことは難しい。実用的には空隙率を10%以下にすればよい。また大きな空隙が存在するより小さな空隙が分散している方が良い。空隙の径は15 μm 以下であり、望ましくは1 μm 以下である。大きな空隙がセラミック基板とビア導体との間に存在すると、断線の原因となるだけでなく、表面に露出した空隙からめっき液が浸入する。しかし小さな空隙が分散していると、それらの悪影響は低減される。空隙の径は、イオンポリッシュした断面のSEM写真から求めた空隙と同じ面積の円の直径(円相当径)と定義する。また空隙率は、ビア導体の断面積 S_0 及び空隙の面積の合計 S_v を求め、 $(S_v / S_0) \times 100 (\%)$ により算出することができる。

10

【0029】

(2) 導体ペースト

本発明の導体ペーストは、3 μm 以下のAg粉末88~94質量%と、Pd粉末0.1~3質量%とを含有してなり、Ag粉末及びPd粉末の合計含有率は88.1~95質量%である。Ag粉末及びPd粉末の合計含有率が95質量%を超えると、導体ペーストの粘度が高くなりすぎる。また88.1質量%未満であると、得られるビア導体の空隙率が大きくなりすぎる。

【0030】

導体ペーストは、Ag粉末及びPd粉末の外に、エチルセルロース等の有機バインダ及びターピネオールやブチルカルビトール等の有機溶剤を含有する。Ag粉末の微粒子化とPd粉末の添加により、導体ペーストのビア孔への充填性(グリーンシートのビア孔への導体ペーストの充填し易さ)及びビア導体の穴埋め性(焼成後のビア導体の緻密性)がともに良好な導体ペーストが得られる。またビア導体の抵抗率を低くするために、導体ペーストにガラス成分を添加しないのが好ましい。

20

【0031】

(i) Ag粉末

Ag粉末の平均粒径は3 μm 以下が好ましく、含有量は88~94質量%であるのが好ましい。3 μm 以下の微粒子のAg粉末を使用することにより、小径のビア孔に対しても良好な充填性が得られる。Ag粉末の含有量が88質量%未満であると、焼結による導体ペーストの収縮量が大きすぎ、もってビア導体の空隙率が大きくなりすぎる。ビア導体の穴埋め性を良好にするためには、Ag粉末の含有量は90質量%以上が好ましい。Ag粉末の含有量が94質量%を超えると導体ペーストの粘度が高くなりすぎる。

30

【0032】

(ii) Pd粉末

Pdは高温で膨張し、Agの収縮を相殺する効果があるため、Pd粉末を添加することにより焼成時の導体ペーストの収縮を抑制し、ビア孔をほとんど隙間なしに埋めることができる。Pd粉末の添加量は0.1~3質量%である。Pd粉末の添加量がこの範囲内であれば、ビア導体は、実用上問題のない抵抗率を保持しつつ、優れた焼成収縮抑制効果を発揮する。Pd粉末の添加量が0.1質量%未満ではAgの収縮を抑制する効果が不十分であり、焼成後のビア導体に空隙が生じてしまう。またPd粉末の添加量が3質量%を超えるとビア導体の抵抗率が大きくなりすぎる。Pd粉末の添加量は2.5質量%未満であるのが好ましい。ビア充填性を良好に保つために、Pd粉末の平均粒径は1 μm 以下が好ましい。

40

【0033】

(iii) Pd/Ag粒径比

Pd粒子の粒径はAg粒子の粒径より小さくするのが好ましい。これによりAg粒子の隙間にPd粒子が充填され、Pd粒子によるAgの収縮を抑制する効果が著しく発揮される。Ag粉末に対するPd粉末の粒径比(Pd/Ag粒径比)は0.03~1であるのが好ましい。Pd/Ag粒径比が0.03未満であるとPd粉末同士が凝集し、またPd/Ag粒径比が1を超えるとPd粉末の分布が不均

50

一になり、いずれの場合もAgの収縮抑制効果が不十分である。Pd/Ag粒径比はより好ましくは0.1~0.5であり、最も好ましくは0.2~0.4である。Pd/Ag粒径比が0.2~0.4にあると、Ag粉末及びPd粉末のコスト及び供給性の観点から好ましい。なおPd粉末は微細一次粒子が凝集した二次粒子の形態にあるので、その粒径をレーザ回折式粒度分布測定器により測定した累積50%径により表す。

【0034】

[2] 多層セラミック基板の製造方法

多層セラミック基板の製造方法の一例を図1(a)~(c)を参照して説明する。なお工程順及び材料は限定的ではなく、複数の工程を同時に実施しても良く、目的に応じて不要な工程を省略しても良い。図2は分割前の多層セラミック集合基板の一例を示す。

【0035】

(1) セラミックグリーンシートの作製

(i) 材料

セラミックグリーンシートに用いる低温焼結可能なセラミック材料としては、800~1000で銀等からなる導体ペーストと同時焼成できるいわゆるLTCCセラミックスが好ましい。LTCCセラミックスの一例として、10~60質量%(Al_2O_3 換算)のAl、25~60質量%(SiO_2 換算)のSi、7.5~50質量%(SrO換算)のSr、及び0~20質量%(TiO_2 換算)のTiからなる主成分100質量%に対して、副成分として、0.1~10質量%(Bi_2O_3 換算)のBi、0.1~5質量%(Na_2O 換算)のNa、0.1~5質量%(K_2O 換算)のK、及び0.1~5質量%(CoO換算)のCoからなる群から選ばれた少なくとも1種と、0.01~5質量%(CuO換算)のCu、0.01~5質量%(MnO_2 換算)のMn、及び0.01~5質量%のAgからなる群から選ばれた少なくとも1種とを含有するセラミック組成物が挙げられる。LTCCセラミックスを700~850で仮焼した後、平均粒径0.6~2 μm に粉砕する。

【0036】

(ii) シート化

LTCCセラミックス粉末、ガラス粉末、有機バインダ、可塑剤及び溶剤からなるスラリーをキャリアフィルム(例えば、PETフィルム)上にドクターブレード法により所望の厚さ(20~200 μm 程度)に塗布し、複数のセラミックグリーンシート1a、1b、1c...を作製する。なおセラミックグリーンシートの作製はドクターブレード法に限定されず、圧延法、印刷法等によっても作製することができる。

【0037】

(2) ピア導体と導体パターンの作製

セラミックグリーンシート1a、1b、1c...にレーザ加工により60~120 μm 程度の孔径のピア孔を形成し、ピア孔に導体ペーストを印刷法等により充填し、ピア導体3を作製する。また所望のセラミックグリーンシートの表面に、同じくAg等の導体ペーストを印刷することにより、厚さ5~35 μm の導体パターン2を形成する。導体パターン2により、インダクタ、伝送線路、コンデンサ、グランド電極等の回路素子とともに、それらを接続する線路を構成する。図示の例では、全てのセラミックグリーンシートにピア導体3及び導体パターン2を形成した。ピア導体3と導体パターン2は、同じ導体ペーストを用いて同時に形成することができる。

【0038】

(3) 未焼成多層セラミック体の作製

ピア導体3及び/又は導体パターン2を形成した複数のセラミックグリーンシート1a、1b、1c...を順次熱圧着し、未焼結多層セラミック体7を作製する。まず最上層となるセラミックグリーンシート1aをキャリアフィルムを付着したまま固定用フィルム上にセットし、例えば、10~50 kgf/cm² (0.98~4.9 MPa)の圧力及び30~60の温度で3~15秒間プレスし、熱圧着する。熱圧着用金型はヒーターを内蔵した平板で良い。熱圧着後キャリアフィルムを剥離しても、セラミックグリーンシート1aは固定用フィルムに固着したままである。

【0039】

第2層として主面に導体パターン2が印刷されたセラミックグリーンシート1bを、主面をセラミックグリーンシート1a側にしてセラミックグリーンシート1aに積層し、プレスにより熱圧着する。プレス温度を導体ペースト内の有機バインダが軟化する温度にすることにより、導体ペーストはセラミックグリーンシート1aと接着し、セラミックグリーンシート1a, 1bは導体ペーストを介して固着する。また導体ペーストがないセラミック部分も同様に軟化し、固着する。熱圧着温度は有機バインダの種類にもよるが、40~90程度で良い。接合強度はプレス圧力を変えることにより調整できる。熱圧着後、セラミックグリーンシート1bのキャリアフィルムを剥離する。

【0040】

第2層目のセラミックグリーンシート1bと同様にして、第3層目以降のセラミックグリーンシート1c・・・の積層を順次行う。全てのセラミックグリーンシートを積層後、得られた積層体からなる未焼結多層セラミック体7を強固に一体化させるため、さらに熱圧着を行ってもよい。熱圧着は、100~400 kgf/cm² (9.8~39.2 MPa) 及び85の条件のCIPで行うのが好ましい。熱圧着は、勿論分割溝14及びオーバーコート5の形成後に行っても良い。このようにして図1(a)に示す一体的な未焼結多層セラミック体7が得られる。なお図1(a)に3層のみ示すが、勿論限定的ではなく、回路構成に応じて10層以上のグリーンシートを積層しても良い。

【0041】

未焼結多層セラミック体の上下面に導体ペーストを印刷して、外部端子電極4, 6を形成する。外部端子電極4, 6の周囲にオーバーコート5を形成しても良い。オーバーコート5は、未焼結多層セラミック体に近い焼結収縮性を有するのが好ましい。このため、例えばセラミックグリーンシートと同組成のスラリーにコートの視認性を付与する成分を添加したものをを用いるのが好ましい。オーバーコートは外部端子電極4, 6を保護するとともに半田による短絡を防止する。なお外部端子電極4, 6及びオーバーコート5は必ずしも未焼結状態で設ける必要はなく、焼結後の多層セラミック集合基板に形成しても良い。

【0042】

(4) 分割溝の形成

未焼結多層セラミック体7の上面及び/又は下面(通常は両面)にカッター等により縦横の分割溝14(切り込み溝)を形成するのが好ましい。分割溝14に沿って焼成後の多層セラミック集合基板を切断し、個々の多層セラミック基板を得る。多層セラミック集合基板及びそれを構成する個々の多層セラミック基板の大きさにより、分割数を適宜設定することができる。通常V字型の分割溝14の深さは、上下面の分割溝14の深さの合計が未焼結多層セラミック体7の厚さの30%以下(例えば、0.01~0.2 mm程度)になるように設定するのが好ましい。

【0043】

(5) 拘束用グリーンシートの作製

無収縮工法を行うために、セラミックグリーンシートの焼結温度(800~1000程度)では焼結せずに未焼結多層セラミック体を収縮させない難焼結性拘束用グリーンシートを作製する。このシートは、拘束用グリーンシート用セラミック粉末、有機バインダ、可塑剤及び溶剤を含有するスラリーをドクターブレード法によりキャリアフィルムに所定の乾燥厚さ(100~200 μm程度)となるように塗布することにより得られる。拘束用グリーンシート用セラミック粉末はアルミナ粉末を主体とするものが好ましい。有機バインダ、可塑剤及び溶剤はセラミックグリーンシートに用いるものと同じで良い。

【0044】

未焼結多層セラミック体7の上面及び下面に、たとえば200 μm程度の厚さの拘束用グリーンシート8, 9を積層する。拘束用グリーンシート8, 9は各面に複数枚積層して用いても良い。CIPにより100~400 kgf/cm² (9.8~39.2 MPa) 及び85で熱圧着し、図1(b)に示すように未焼結多層セラミック体7の両面に拘束用グリーンシート8, 9が一体化した積層体10を得る。

【0045】

10

20

30

40

50

(6) 拘束層を有する多層セラミック体の焼結と拘束層の除去

拘束用グリーンシート（拘束層）8、9が一体化した積層体10を800～1000 で加熱し、未焼結多層セラミック体の焼結と拘束層の脱バインダを行う。焼結した多層セラミック体から未焼結の拘束層を超音波洗浄やブラスト処理等により取り除き、図1(c)に示す多層セラミック集合基板11を得る。

【0046】

多層セラミック集合基板11は、図2に示すように、縦横の分割溝14により分けられた複数の多層セラミック基板からなる。分割溝14に沿って破断するか、砥石により切断し、個々の多層セラミック基板を得る。このように、まず集合基板11を製造し、次いで分割することにより、多層セラミック基板を効率よく製造することができる。

10

【0047】

(7) 多層セラミック基板

得られた多層セラミック基板は焼成により拡大したビア孔を有する。例えばグリーンシートの段階で120 μm 、80 μm 、及び60 μm の径のビア孔は、焼成によりそれぞれ約150 μm 、約100 μm 、及び約80 μm に拡大する。ビア孔中の導体には、粒径が25 μm 以上に成長したAg結晶粒が5～50%の面積率で存在する。ビア導体中のAg結晶粒の平均粒径は12～20 μm であるのが好ましい。たビア導体の空隙率は10%以下である。絶縁不良が生じないように、空隙の平均径（円相当径）は15 μm 以下であるのが好ましい。ビア導体には大きな空隙が存在せず、セラミックス基板とビア導体の間も大きな隙間なしに密着している。ただし空隙率は、導体ペースト及びビア孔径に応じて異なる。ビア導体中のAg結晶粒及び空隙率は、ビア導体のイオンポリッシュした積層方向断面の走査電子顕微鏡写真から求めることができる。

20

【0048】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0049】

実施例1

48質量%の Al_2O_3 、38質量%の SiO_2 、10質量%の SrO 及び4質量%の TiO_2 からなる主成分100質量部に対して、2.5質量部の Bi_2O_3 、2質量部の Na_2O 、0.5質量部の K_2O 、0.3質量部の CuO 及び0.5質量部の MnO_2 を含有するセラミック組成物を、800 及び2時間で仮焼した後、ボールミルで20時間微粉碎し、平均粒径約1 μm のセラミック粉を得た。このセラミック粉100質量部に、有機バインダとして15質量部のポリビニルブチラール（PVB）、可塑剤として10質量部のフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)（DOP）及び溶剤としてエタノール及びブタノールを混合し、攪拌機で4時間分散した。得られたスラリーを減圧下で脱泡し、一部の溶剤を揮発させた後、ドクターブレード法により35 μm 、60 μm 、120 μm 、150 μm 及び190 μm の厚さの5種類のセラミックグリーンシートをキャリアフィルム上に成形した。各セラミックグリーンシートをキャリアフィルムと一緒に所定の大きさに裁断し、120 μm 、80 μm 及び60 μm の3種類の孔径のビア孔をレーザにより開けた。レーザ加工したビア孔はテーパ状であるので、広い方の径をビア孔径とした。

30

【0050】

表1に示す組成のAg粉末又はAg粉末及びPd粉末からなる導体粉末100質量部に、タービネオールで溶解した5～14質量部のエチルセルロースを添加し、3本ロール装置を用いて混練することにより、ビア導体ペーストを作製した。セラミックグリーンシートのビア孔に導体ペーストを印刷法により充填した。さらにセラミックグリーンシートにAgペーストをスクリーン印刷し、導体パターンを形成した。なおビア孔と導体パターンは一度に印刷してもよい。

40

【0051】

複数のセラミックグリーンシートの順次位置合わせした後、約50 及び40 kgf/cm^2 （3.9 MPa）で予備熱圧着することにより、全体で17層（35 μm 及び60 μm のシートが各4層、及び120 μm 、150 μm 及び190 μm のシートが各3層）の未焼結多層セラミック体を得た。カ

50

ッターにより未焼結多層セラミック体の表面に分割溝を形成した後、表層導体パターン及びオーバーコートを形成し、CIPにより100 kgf/cm² (9.8 MPa) 及び85 °C で本熱圧着し、一体的な未焼結多層セラミック体を得た。

【 0 0 5 2 】

100質量部のアルミナ粉 (平均粒径15 μm) に、有機バインダとして5質量部のPVB、可塑剤として3質量部のDOP、及び溶剤としてエタノール及びブタノールを混合し、ボールミルで10時間分散し、拘束用グリーンシート用のスラリーを得た。スラリーを減圧下で脱泡し、一部の溶剤を揮発させた後、ドクターブレード法によりキャリアフィルム上に拘束用グリーンシートを成形した。拘束用グリーンシートをキャリアフィルムから剥離し、未焼結多層セラミック体と同じ大きさに裁断した。このようにして得られた厚さ190 μmの拘束用グリーンシートを未焼結多層セラミック体の両面にCIPにより120 kgf/cm² (11.8 MPa) 及び85 °C で熱圧着し、拘束用グリーンシートと未焼結多層セラミック体とを一体化した。

10

【 0 0 5 3 】

得られた積層体を脱バインダした後、900 °C に2時間保持し、焼結多層セラミック体 (多層セラミック集合基板) を得た。超音波洗浄により焼結多層セラミック体から拘束層を除去し得た後、分割溝に沿って切断することにより、90個の多層セラミック基板サンプルを得た。

【 0 0 5 4 】

多層セラミック基板サンプルを切断し、層の厚さ及びビア孔径を測定した結果、焼結により、120 μmのグリーンシートは45 μmの厚さの層となり、また120 μm、80 μm及び60 μmのビア孔径はそれぞれ150 μm、100 μm及び80 μmとなったことを確認した。

20

【 0 0 5 5 】

各ビア導体の断面をイオンポリッシュ加工し、加速電圧10 kVでSEM観察した。各多層セラミック基板の試料につき3層 (1層は約45 μm) の断面観察を行った。結果を表1に示す。焼結後の150 μm、100 μm及び80 μmの各孔径におけるビア導体の空隙の面積率及び最大径 (円相当径の最大値) を測定し、ビア導体の穴埋め性を以下の基準に従って評価した。

【 0 0 5 6 】

空隙の面積率

- : 面積率が10%未満の場合
- : 面積率が10~20%の場合
- ×: 面積率が20%より大きい場合

30

【 0 0 5 7 】

空隙の最大径

- : 最大径が10 μm未満の場合
- : 最大径が10~15 μmの場合
- ×: 最大径が15 μmより大きい場合

【 0 0 5 8 】

またビア導体と同じ導体により形成した長さ65 mm及び幅0.2 mmのラインを用いて、ビア導体の抵抗率 ($=R \times A/L$) [ただし、Rは10ラインで測定した抵抗の平均値であり、Aは各ラインの3点で測定した断面積の平均値であり、及びLは各ラインの測定長である。] を求め、以下の基準に従って評価した。

40

【 0 0 5 9 】

抵抗率の評価

- : 抵抗率が $3.0 \times 10^{-8} \text{ } \cdot \text{m}$ 未満の場合
- : 抵抗率が $3.0 \times 10^{-8} \sim 4.5 \times 10^{-8} \text{ } \cdot \text{m}$ の場合
- ×: 抵抗率が $4.5 \times 10^{-8} \text{ } \cdot \text{m}$ より大きい場合

【 0 0 6 0 】

50

ビア導体における空隙の面積率及び最大径、並びにビア導体の抵抗率を表1に示す。これらの評価において、○は優れた範囲であり、△は実用可能な範囲であり、×は実用不可な範囲である。ここでは、○以上を合格とする。

【0061】

【表1】

ペーストの種類	Ag 粉末		Pd 粉末		Pd/Ag 粒径比	Ag+Pd 質量%	ガラス (質量%)
	質量%	平均粒径 (μm)	質量%	平均粒径 (μm)			
1*	88	2.5	0	—	—	88.0	0
2	88	2.5	0.5	0.5	0.2	88.5	0
3	88	2.5	0.3	0.5	0.2	88.3	0
4	93	2.5	0.5	0.5	0.2	93.5	0
5*	91.5	5	0.5	1	0.2	92.0	1
6*	95	2.5	0.5	0.5	0.2	95.5	0
7*	86	2.5	0.5	0.5	0.2	86.5	0
8	88	2.0	0.5	0.5	0.25	88.5	0
9*	88	3.5	0.5	0.5	0.14	88.5	0
10*	88	2.5	3.0	0.5	0.2	91.0	0
11	88	2.5	0.2	0.5	0.2	88.2	0
12	88	2.5	2.5	0.5	0.2	90.5	0
13	93	2.5	0.2	0.5	0.2	93.2	0
14	93	2.5	0.1	0.5	0.2	93.1	0
15	88	2.5	0.1	0.5	0.2	88.1	0
16*	93	2.5	0	—	—	93.0	0
17	93	2.5	0.5	0.1	0.04	93.5	0
18	93	2.5	0.5	2	0.8	93.5	0
19*	93	2.5	0.5	3	1.2	93.5	0

注：*本発明の範囲外。

【0062】

表1(続き)

ペーストの種類	焼成後の各ビア孔径 (μm) における穴埋め性			抵抗率
	150	100	80	
1*	×	×	×	○
2	○	○	○	○
3	○	○	△	○
4	○	○	○	○
5*	△	×	×	△
6*	×	×	×	○
7*	×	×	×	○
8	○	○	○	○
9*	△	△	×	○
10*	○	○	○	×
11	○	△	△	○
12	○	○	○	△
13	○	○	○	○
14	○	○	○	○
15	○	△	△	○
16*	×	×	×	○
17	○	○	○	○
18	○	△	△	○
19*	×	×	×	○

注：*本発明の範囲外。

【0063】

表1に示す通り、Pdを含まないペースト1及びペースト16からなるビア導体は、孔径が150 μm 、100 μm 及び80 μm の全てのビア孔において収縮が大きく、セラミックとの間に大きな空隙を生じ、穴埋め性が悪かった。Ag粉末の平均粒径が5 μm と大きなペースト5は、ビア孔径が100 μm 及び80 μm のときビア導体の充填性が悪く、ビア内部に空隙が発生した。またガラスを1質量%含んでいるため、抵抗率が高かった。Ag粉末を95質量%含有するペースト6は、印刷可能な粘度(100~400 Pa \cdot s)にならず印刷性が悪く、ビア孔に十分に充填できなかった。Ag粉末を88質量%含有するペースト7は、ビア導体の収縮が大きく、セラミックとの間に空隙を生じ、ビア導体の穴埋め性が悪かった。Ag粉末の平均粒径が3.5 μm であるペースト9は、ビア導体の充填性が悪く、ビア孔径が80 μm のときビア内部に空隙が発生した。Pd粉末を3.0質量%含有するペースト10は、抵抗率が高かった。Pd/Ag粒径比が1.2であるペースト19は、Pd粒がペースト中に不均一に分布し、Agの収縮抑制効果が小さいため、ビア内部に空隙が発生した。

【0064】

これに対し、本発明の範囲内であるペースト2、3、4、8、11~15、17及び18は、100 μm 及び80 μm と小さいビア孔径でも、ビア導体の穴埋め性に優れていた。焼成により、厚さ1

10

20

30

40

50

20 μm のグリーンシートのビア長さは約120 μm から約45 μm に変化し、ビア孔のアスペクト比は1.0~2.0から0.3~0.56に変化した。充填性及び穴埋め性はともに実用上問題ないレベル以上であった。その他の厚さ(35~190 μm)のグリーンシートも含めると、焼結によりアスペクト比は0.28~3.2から0.1~1.1に変化した。ペーストの充填性及びビア導体の穴埋め性はともに良好であった。また本発明のペーストは、孔径が約120 μm 以下でアスペクト比が1以上のビア孔に対しても、優れた充填性を発揮した。

【0065】

実施例2

実施例1で作製した多層セラミック基板サンプルのうち表2に示すものを選択し、ビア導体におけるAg結晶の最大粒径、平均粒径及び最少粒径、ビア導体における25 μm 以上の粒径のAg結晶粒の面積率、ビア導体の最大空隙径、空隙率及び絶縁不良率を測定した。各特性について測定は各サンプルの5箇所で行い、平均値を求めた。結果を表2に示す。

10

【0066】

ビア導体中のAg結晶粒及び空隙率は、イオンポリッシュしたビア導体の積層方向断面を、走査電子顕微鏡(加速電圧10 kV)で反射電子像観察することにより求めた。図3及び4に反射電子像を元に作成したビア導体の断面を模式的に示す。図3はペースト13を使用したビア導体(本発明の範囲内)のAg結晶粒を示し、図4はペースト1を使用したビア導体(本発明の範囲外)のAg結晶粒を示す。両図において、白い部分AはAg結晶粒であり、黒い部分Vは空隙である。Ag結晶粒の粒径は、同じ面積の円の直径として算出した。図3及び4から明らかのように、本発明のビア導体には空隙は僅かしかないが、比較例のビア導体は大きな空隙を有していた。

20

【0067】

多層セラミック基板サンプルに100VのDC電圧を印加し、抵抗値が100 M 未満の場合を絶縁不良として、絶縁不良率を算出した。この絶縁検査は1つのサンプルにつき5種類の経路間で行い、平均した。結果を表2に示す。

【0068】

【表 2】

ペーストの 種類	焼成後の ビア孔径 (μm)	Ag 結晶粒径(μm)			25 μm \leq Ag 結晶 粒の面積率 (%)
		最大	平均	最小	
2	100	29.2	13.5	4.5	16.4
2	80	32.0	14.7	7.5	5.1
4	100	40.6	17.3	8.4	25.9
4	80	28.8	16.1	4.0	7.4
13	80	38.2	17.8	7.4	47.2
14	80	31.0	16.0	4.5	32.0
15	100	35.0	15.1	8.4	39.3
15	80	29.2	15.5	6.0	25.1
17	100	27.2	13.5	6.7	6.2
17	80	26.8	12.8	5.3	7.0
1*	100	26.2	15.8	8.6	12.5
5*	100	21.6	10.3	3.6	0
5*	80	22.0	12.2	7.0	0
19*	100	26.1	14.0	8.4	10.1
19*	80	23.5	13.2	7.2	0

注：*本発明の範囲外。

【 0 0 6 9 】

表 2 (続き)

10

20

ペーストの種類	焼成後の ビア孔径 (μm)	空隙		絶縁不良率 (%)
		最大(μm)	空隙率 (%)	
2	100	9	7.8	0
2	80	8	5.7	0
4	100	8	6.2	0
4	80	8	5.6	0
13	80	8	6.7	0
14	80	9	7.8	0
15	100	10	9.2	0
15	80	11	8.5	0
17	100	9	8.7	0
17	80	9	8.2	0
1*	100	25	20.4	13.0
5*	100	22	12.2	1.5
5*	80	18	14.0	1.7
19*	100	25	17.2	5.5
19*	80	17	15.3	2.2

注：*本発明の範囲外。

【0070】

Ag粉末の粒径が $5\mu\text{m}$ 以上であるペースト5（比較例）の場合、ペーストの充填性が悪かったため、ビア孔径が $100\mu\text{m}$ 及び $80\mu\text{m}$ の場合ともにビア導体内に $15\mu\text{m}$ 以上の大きな空隙が生じ、空隙率は10%超であった。Ag結晶粒の平均粒径は、ビア孔径 $100\mu\text{m}$ のとき $12\mu\text{m}$ 未満であり、最大粒径はビア孔径が $100\mu\text{m}$ 及び $80\mu\text{m}$ のときともに $25\mu\text{m}$ 未満であった。絶縁不良率は1.5%以上であった。絶縁性の劣化は、ビア導体の空隙が表面に露出し、めっき液が空隙を経てビア内部に浸入したためと考えられる。

【0071】

Pdを含まないAg100%のペースト1（比較例）の場合、PdによるAgの収縮抑制効果がないため、焼結時に大きな空隙が生じた。このため、絶縁不良率は10%以上と非常に悪かった。これは、ペースト5の場合と同様に、表面に露出した空隙からめっき液がビア内部に浸入したためと考えられる。

【0072】

Pd/Ag粒径比が1を超えるペースト19（比較例）の場合、Pd粒がペースト中に不均一に分布し、Agの収縮抑制効果も不均一になったため、ビア内部に $15\mu\text{m}$ 以上の大きな空隙が生じ、空隙率は10%超になった。このため絶縁不良率は2.2%と大きかった。

【0073】

これに対し、本発明のペースト2、4、13、14、15、17の場合、孔径が $100\mu\text{m}$ 及び $80\mu\text{m}$ と小さいビア孔でも、空隙率は10%以下で空隙も $15\mu\text{m}$ 以下であり、穴埋め性に優れていることが確認できた。Ag結晶粒径は、いずれも平均 $12\mu\text{m}$ 以上であり、 $25\mu\text{m}$ 以上のものも含まれていた。このため絶縁不良率は0%であり、信頼性の高い多層セラミック基板が得られた。なお焼結後の孔径が $150\mu\text{m}$ のビア孔についても、同様の傾向が予測される。

10

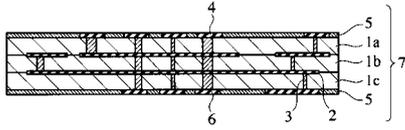
20

30

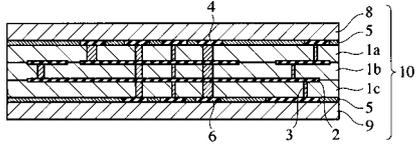
40

50

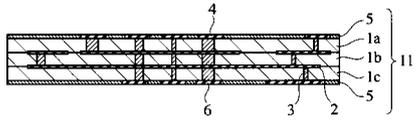
【図 1 (a)】



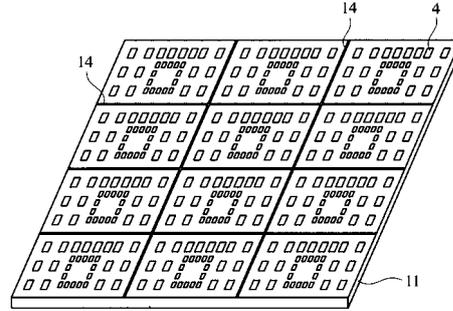
【図 1 (b)】



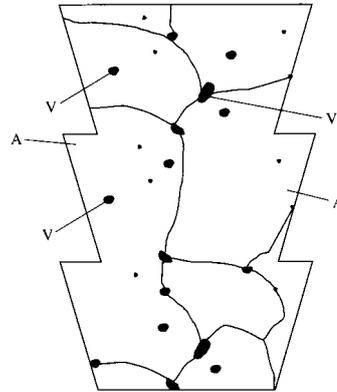
【図 1 (c)】



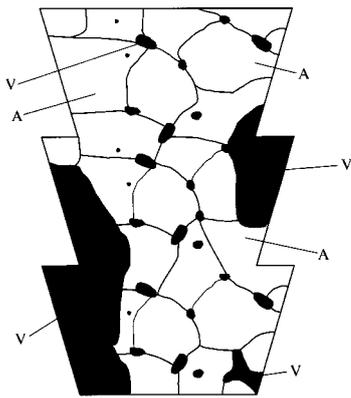
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-285731(JP,A)
特開平07-082041(JP,A)
特開平08-274470(JP,A)
特開昭62-080907(JP,A)
特開平04-097594(JP,A)
特開平08-186345(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H05K 3/46
H05K 1/09 - 1/11
H01B 1/22