

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-273426
(P2004-273426A)

(43) 公開日 平成16年9月30日(2004.9.30)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H01B 1/22	H01B 1/22 A	4E351
H01B 1/00	H01B 1/00 D	5E343
H01L 23/15	H01B 1/00 E	5E346
H05K 1/09	H05K 1/09 B	5G301
H05K 3/38	H05K 3/38 B	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-386615 (P2003-386615)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社
(22) 出願日	平成15年11月17日 (2003.11.17)		大阪府門真市大字門真1006番地
(31) 優先権主張番号	特願2003-44531 (P2003-44531)	(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄
(32) 優先日	平成15年2月21日 (2003.2.21)	(74) 代理人	100103355 弁理士 坂口 智康
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
		(72) 発明者	降▲旗▼ 哲也 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子部品株式会社内
		(72) 発明者	齊藤 隆一 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子部品株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電ペーストおよびそれを用いたセラミック多層基板

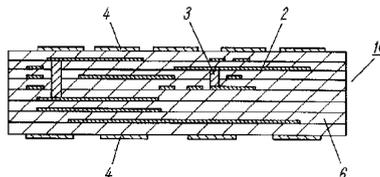
(57) 【要約】

【課題】 焼成過程において、導電ペーストとセラミックグリーンシート積層体との焼結タイミングや焼成収縮挙動の差により、内部電極層をより多層にしたとき内層電極とガラスセラミック層との間や内部電極層周辺部に欠陥が発生しやすくなる。このような課題を解決し、平坦性、寸法精度に優れたセラミック多層基板およびそれを構成するための導電ペーストが望まれていた。

【解決手段】 AgまたはAgを主成分とする金属粉末の表面にAgより融点の高い金属酸化物を被覆した導電粒子と、モリブデン化合物と、有機ビヒクルを少なくとも含有した導電ペーストであり、セラミック多層基板10の内層電極2として使用する。

【選択図】 図1

- 2 内層電極
- 3 ビア電極
- 4 表層電極
- 6 ガラスセラミック層
- 10 セラミック多層基板



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A g または A g を主成分とする金属粉末の表面に A g より融点の高い金属酸化物を被覆した導電粒子と、モリブデン化合物と、有機ビヒクルを少なくとも含有した導電ペースト。

【請求項 2】

モリブデン化合物を有機ビヒクルと導電粒子の合計量に対して $M o O_3$ に換算して 0 . 1 ~ 5 重量% 含有した請求項 1 に記載の導電ペースト。

【請求項 3】

A g または A g を主成分とする金属粉末の表面に、A g より融点の高い金属酸化物と前記金属酸化物よりも融点の低い金属化合物の少なくとも 2 種類を被覆した導電粒子と、有機ビヒクルを少なくとも含有し、モリブデン化合物を有機ビヒクルと導電粒子の合計量に対して $M o O_3$ に換算して 0 ~ 5 重量% 含有した導電ペースト。

10

【請求項 4】

導電粒子の平均粒径が 0 . 1 ~ 3 μm である請求項 1 または 3 に記載の導電ペースト。

【請求項 5】

少なくとも有機ビヒクルを 5 ~ 30 重量%、導電粒子を 70 ~ 95 重量% 含有した請求項 1 または 3 に記載の導電ペースト。

【請求項 6】

25 における粘度が剪断速度 0 . 2 s^{-1} の時に 1200 Pa · s 以上である請求項 1 または 3 に記載の導電ペースト。

20

【請求項 7】

25 における粘度が剪断速度 0 . 2 s^{-1} の時に 300 Pa · s 以上、かつ剪断速度 20 s^{-1} の時に 150 Pa · s 以下である請求項 1 または 3 に記載の導電ペースト。

【請求項 8】

ガラスセラミック材料からなるセラミックグリーンシートに配線パターンを形成し、前記セラミックグリーンシートを複数枚積層し、その両主面にセラミックグリーンシート積層体の焼成温度では焼結しないセラミック材料よりなる拘束層を積層し、セラミックグリーンシート積層体を焼成し、焼成後に拘束層を除去して作製されたセラミック多層基板であって、少なくとも前記配線パターンの一部または全部を請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の導電ペーストで形成したセラミック多層基板。

30

【請求項 9】

ガラスセラミック材料からなるセラミックグリーンシートに配線パターンを形成し、前記セラミックグリーンシートを複数枚積層し、その両主面にセラミックグリーンシート積層体の焼成温度では焼結しないセラミック材料よりなる拘束層を積層し、セラミックグリーンシート積層体を焼成し、焼成後に拘束層を除去して作製されたセラミック多層基板であって、少なくとも表面または / 及び裏面または / 及び側面の配線パターンを請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の導電ペーストで形成したセラミック多層基板。

【請求項 10】

ガラスセラミック材料が $A l_2 O_3$, $M g O$, $R O a$ (R は L a , C e , P r , N d , S m および G d から選ばれる少なくとも一種の元素であり、a は前記 R の価数に応じて化学量論的に定まる数値) を少なくとも含有する誘電体セラミック成分とアルカリ土類ケイ酸塩系ガラス成分とからなる請求項 8 または 9 に記載のセラミック多層基板。

40

【請求項 11】

アルカリ土類ケイ酸塩系ガラスが $S i O_2$ を 40 ~ 50 重量%、 $B_2 O_3$ を 0 ~ 10 重量%、 $M e O$ (M e は B a , C a , S r から選ばれる少なくとも一種以上) を 25 ~ 50 重量% 含む組成からなる請求項 10 に記載のセラミック多層基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は積層セラミック電子部品に用いる高精度で高平坦性を有するセラミック多層基

50

板およびその製造に用いられる導電ペーストに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来の積層セラミック電子部品に用いる低温焼成タイプのセラミック多層基板は、配線パターンが形成されたセラミックグリーンシートを複数枚積層後焼成することにより三次元回路が形成される。

【0003】

このセラミック多層基板の各層の配線パターンどうしを接続するには所望層のセラミックグリーンシートにあらかじめ貫通孔を形成し、この貫通孔にAg, Cuなどの導電ペーストを充填して積層した後同時焼成することで各層の配線パターンを接続することにより三次元回路を形成するものである。

10

【0004】

しかし、通常の焼成法では導体材料とセラミック材料の焼成収縮挙動が異なる場合が多く、大判で平坦なセラミック多層基板を得ることは困難であった。

【0005】

また、焼成時の収縮ばらつきによって寸法精度の高いセラミック多層基板を得ることも困難であった。

【0006】

そこで、寸法精度の高いセラミック多層基板を得るための焼成方法として、セラミックグリーンシートの積層体の両主面に前記セラミックグリーンシートの焼成温度では焼結しない無機組成物からなるセラミックグリーンシートを拘束層として積層した後、焼成する方法が提案されている。この拘束層を用いることで平面方向の収縮が大幅に抑制され、厚み方向のみに選択的に収縮が発生する。これにより、平坦かつ寸法精度の良好なセラミック多層基板を得ることが可能となるものである。

20

【0007】

なお、前記拘束層は焼成後においても焼結が殆ど進んでいないために簡単に除去することが可能である。

【0008】

一方、通常の焼成条件では導体ペーストとセラミックグリーンシート材料の焼成収縮挙動が異なる場合が多く、導体である導電粒子がセラミック材料よりも低温で拡散反応が始まり収縮していき、その後セラミック材料が焼結して収縮することから焼成収縮による残留内部応力が大きくなってしまふ。

30

【0009】

そのため、配線パターンの占有面積が大きくなるグラウンド層（接地層）を構成したときなどに剥離やクラックなどの欠陥が多く発生したり、生産性を高めるための大判で平坦なセラミック多層基板を得ることは困難であった。この課題を解決するために、AgやCuなどの導電粒子の表面に高温で安定な金属酸化物を被覆することによって反応する焼成温度領域を高温側へシフトさせ、焼成収縮挙動のマッチングを図る方法が提案されている。

【0010】

なお、この出願の発明に関する先行技術文献情報としては、例えば、特許文献1、特許文献2が知られている。

40

【特許文献1】特許第2785544号公報

【特許文献2】特開平8-7644号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、前述した方法でセラミック多層基板の製造を行う上で新たな課題が生じてくる。

【0012】

50

それは、焼成過程において、導電ペーストとセラミックグリーンシート積層体との焼結タイミングや焼成収縮挙動の差により、内部電極層をより多層にしたときに内層電極とガラスセラミック層との間や内層電極周辺のセラミック素体に欠陥が発生しやすくなるということである。この現象はファインライン電極などを高密度に形成したり、特に積層したときなどに顕著に現われる。

【0013】

従来の製造方法によるものであれば、焼成過程において三次元方向に収縮が起こるために欠陥が生じにくく、また、例えば欠陥が生じたとしても微細なものであれば焼成途中に十分修復が可能であった。

【0014】

しかしながら、上記特許文献1の製造方法では平面方向に収縮がほとんど起こらないために発生した欠陥は修復される可能性が極めて少なく、いったん発生してしまうと最終段階までそれが残存してしまう。このように内層電極とガラスセラミック層との界面に欠陥が生じると、セラミック多層基板の信頼性が大きく低下することになる。

【0015】

一方、表層電極などの外部の電極では電極とセラミック多層基板との密着強度が十分に得られないために搭載する部品との接合やプリント実装基板との接合の強度が不十分となっていた。

【0016】

そこで、本発明は半導体やチップ部品を実装するために十分な平坦性と良好な寸法精度と電極密着強度を有し、ファインライン電極などを高密度に積層することが可能で、なおかつ電気特性を劣化させることなく、焼成後の内層電極周辺に信頼性を低下させるような欠陥等のない信頼性の高い導電ペーストおよびそれを用いたセラミック多層基板を得ることを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記目的を達成するために、本発明は以下の構成を有する。

【0018】

本発明の請求項1に記載の発明は、AgまたはAgを主成分とする金属粉末の表面にAgより融点の高い金属酸化物を被覆した導電粒子と、モリブデン化合物と、有機ビヒクルを少なくとも含有した導電ペーストであり、高精度で高平坦性を有するセラミック多層基板を実現するための導電ペーストを提供することができる。

【0019】

本発明の請求項2に記載の発明は、モリブデン化合物を有機ビヒクルと導電粒子の合計量に対して MoO_3 に換算して0.1~5重量%含有した請求項1に記載の導電ペーストであり、請求項1の作用に加えて低抵抗な導電ペーストを実現することができる。

【0020】

本発明の請求項3に記載の発明は、AgまたはAgを主成分とする金属粉末の表面に、Agより融点の高い金属酸化物と前記金属酸化物よりも融点の低い金属化合物の少なくとも2種類を被覆した導電粒子と、有機ビヒクルを少なくとも含有し、モリブデン化合物を有機ビヒクルと導電粒子の合計量に対して MoO_3 に換算して0~5重量%含有した導電ペーストであり、高精度で高平坦性を有する多層基板を実現するための導電ペーストを提供することができる。

【0021】

本発明の請求項4に記載の発明は、導電粒子の平均粒径が0.1~3 μm である請求項1または3に記載の導電ペーストであり、焼成後の電極とガラスセラミックとの界面の平滑度が良好なため高周波特性に優れ、かつファインライン性に優れた欠陥の少ない高性能な内部電極を実現することができる。

【0022】

本発明の請求項5に記載の発明は、少なくとも有機ビヒクルを5~30重量%、導電粒

10

20

30

40

50

子を70～95重量%含有した請求項1または3に記載の導電ペーストであり、より生産性に優れた高性能な導電ペーストを提供することができる。

【0023】

本発明の請求項6に記載の発明は、25における粘度が剪断速度 0.2 s^{-1} の時に1200 Pa \cdot s以上である請求項1または3に記載の導電ペーストであり、再現性に優れた生産効率の良い導電ペーストを提供することができる。

【0024】

本発明の請求項7に記載の発明は、25における粘度が剪断速度 0.2 s^{-1} の時に300 Pa \cdot s以上、かつ剪断速度 20 s^{-1} の時に150 Pa \cdot s以下である請求項1または3に記載の導電ペーストであり、高精度な印刷パターンを形成することができる導電ペーストを提供することができる。

10

【0025】

本発明の請求項8に記載の発明は、ガラスセラミック材料からなるセラミックグリーンシートに配線パターンを形成し、前記セラミックグリーンシートを複数枚積層し、その両主面にセラミックグリーンシート積層体の焼成温度では焼結しないセラミック材料よりなる拘束層を積層し、セラミックグリーンシート積層体を焼成し、焼成後に拘束層を除去して作製されたセラミック多層基板であって、少なくとも前記配線パターンの一部または全部を請求項1～7のいずれか一つに記載の導電ペーストで形成したセラミック多層基板であり、高精度で高平坦性を有するセラミック多層基板を実現することができる。

【0026】

本発明の請求項9に記載の発明は、ガラスセラミック材料からなるセラミックグリーンシートに配線パターンを形成し、前記セラミックグリーンシートを複数枚積層し、その両主面にセラミックグリーンシート積層体の焼成温度では焼結しないセラミック材料よりなる拘束層を積層し、セラミックグリーンシート積層体を焼成し、焼成後に拘束層を除去して作製されたセラミック多層基板であって、少なくとも表面または/及び裏面または/及び側面の配線パターンを請求項1～7のいずれか一つに記載の導電ペーストで形成したセラミック多層基板であり、実装信頼性の高いセラミック多層基板を実現することができる。

20

【0027】

本発明の請求項10に記載の発明は、ガラスセラミック材料が Al_2O_3 、 MgO 、 RO a (RはLa, Ce, Pr, Nd, SmおよびGdから選ばれる少なくとも一種の元素であり、aは前記Rの価数に応じて化学量論的に定まる数値)を少なくとも含有する誘電体セラミック成分とアルカリ土類ケイ酸塩系ガラス成分とからなる請求項8または9に記載のセラミック多層基板であり、請求項8または9の作用に加えて強度に優れたセラミック多層基板を実現することができる。

30

【0028】

本発明の請求項11に記載の発明は、アルカリ土類ケイ酸塩系ガラスが SiO_2 を40～50重量%、 B_2O_3 を0～10重量%、 MeO (MeはBa, Ca, Srから選ばれる少なくとも一種以上)を25～50重量%含む組成からなる請求項10に記載のセラミック多層基板であり、請求項10の作用に加えて低温焼結性に優れたセラミック多層基板を実現することができる。

40

【発明の効果】

【0029】

本発明にかかる導電ペーストを使用してセラミック多層基板を製造することにより、焼成後において、高精度に積層したファインラインを有した内層電極とガラスセラミック層との界面およびその周辺に欠陥等を生じることのない、高精度でかつ高い平坦性を有する高周波特性に優れたセラミック多層基板を得ることが可能となる。また、密着強度の高い外部電極を有し、実装信頼性に優れたセラミック多層基板を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

50

(実施の形態1)

以下、実施の形態1を用いて本発明の請求項1～11に記載の発明について説明する。

【0031】

図1は本発明の実施の形態におけるセラミック多層基板の構造を説明するための断面図であり、図2はセラミックグリーンシート積層体の構造を説明するための断面図である。また図3は焼成後における電極周辺部の欠陥を説明するための断面図である。

【0032】

まず、セラミック多層基板10の構成を製造方法を参考にしながら説明する。

【0033】

1は所定の厚みに設計して作製されたセラミックグリーンシートであり、このセラミックグリーンシート1としては低温焼結型のガラスセラミック材料を用いることができる。このセラミックグリーンシート1にガラスセラミック材料を用いることによりAg, Cuなどの高導電率を有する電極材料を用いることができ、高周波デバイスの用途において小型で高性能な高周波モジュールなどを実現できるセラミック多層基板を提供することができる。

10

【0034】

このセラミックグリーンシート1は次のように作製することができる。まずセラミック粉末とガラス粉末を混合したガラスセラミック材料に適量のポリビニルブチラール系樹脂バインダ、可塑剤、有機溶剤を加え、よく分散させることによりセラミックスラリーを作製した。なおここで使用するガラスセラミックスについては後に詳述する。

20

【0035】

次に、前記セラミックスラリーをドクターブレード法等のセラミックグリーンシート成形法によりベースフィルム(PETフィルムなど)上に厚み20～100μmのセラミックグリーンシート1を形成する。なお、ここではベースフィルムとしてPETフィルムを使用した。離型性を有する材質であれば特に限定する必要はない。

【0036】

その後、前記セラミックグリーンシート1を所定のサイズに切断後、ビア電極3を形成するためのビアホールをパンチングやレーザー加工等の方法で形成する。なお、必要に応じて積層時の位置決め用のパイロット穴も同時に形成する。

【0037】

その後、これらのビアホールへ電極ペーストを充填することによってビア電極3を形成し、スクリーン印刷法によって内層電極2の電極パターンの印刷を行う。なおここで使用する導電ペーストについては後に詳細に説明する。

30

【0038】

前記ビア電極3および内層電極2を形成した後、ベースフィルム面を上にして積層機のピンとベースフィルム上のパイロット穴で位置合わせを行い、熱圧着後ベースフィルムを剥離する。この作業を必要な積層数分だけ繰り返すことでガラスセラミック材料を用いたセラミックグリーンシート1の積層体を形成する。

【0039】

さらに、このセラミックグリーンシート1の積層体の上下面に前記セラミックグリーンシート1の焼成温度では焼結しないAl₂O₃, ZrO₂, MgO等の材料からなる拘束用セラミックグリーンシートを拘束層5として積層し、この積層体を熱プレスにより加圧することで図2に示したような上下に拘束層5を配置したセラミックグリーンシート積層体11を形成する。このセラミックグリーンシート積層体11を350～600℃で脱脂後、850～950℃で焼成を行うことにより、図1に示すような三次元配線回路を有する低温焼成型のセラミック多層基板10が得られる。図1において、6はセラミックグリーンシート1を焼成したガラスセラミック層を示している。

40

【0040】

また、表層電極4についてはセラミックグリーンシート積層体11と同時焼成あるいは焼成後に焼き付けを行う方法であっても、どちらでも可能である。

50

【0041】

なお、拘束層5は焼成後に研磨、超音波洗浄、ブラスト等の方法で簡単に除去することが可能である。そして、この後できたセラミック多層基板10の表層に必要に応じてIC、SAWフィルタ、チップ部品等を実装した後、ダイシング等の方法により所定のチップサイズに切断することで所望の積層セラミック電子部品が得られる。

【0042】

以上のような構成により、高度な寸法精度と優れた平坦性を有するセラミック多層基板10を効率よく提供することが可能となる。

【0043】

次に、このセラミック多層基板に用いる導電ペーストについて詳細に説明する。

10

【0044】

この方法で作製されるセラミック多層基板10の焼成による内層電極2の周辺の欠陥を防止するには、導電ペーストが通常のAgペーストよりも焼結が遅く、かつガラスセラミック材料の焼結温度の前後において、急激な収縮を起こさないことが重要である。

【0045】

本発明にかかる導電ペーストは有機ビヒクルと、AgまたはAgを主成分とする金属粉末12の表面に、Agより融点の高い金属酸化物13で被覆した導電粒子とモリブデン化合物とを少なくとも含有する導電ペーストによって構成されている。

【0046】

この導電ペーストはAgより融点の高い金属酸化物13で被覆することにより導電粒子であるAg粉末の平均粒径を小さくしても通常のAg粉末よりも焼結を遅らせることができるとともにモリブデン化合物を含むことによって、緩やかな収縮挙動特性を得ることができるので、ガラスセラミック材料の焼結温度の前後において、急激な収縮を起こさない導電ペーストを実現することができる。

20

【0047】

また、モリブデン化合物はMo金属、 MoO_3 、ナフテン酸Moや2エチルヘキサン酸Mo、オクチル酸MoなどのMo有機化合物、あるいは珪化合物として $MoSiO_2$ がその効果を発揮することができることを確認した。

【0048】

また、このモリブデン化合物の含有量は有機ビヒクルと導電粒子の合計量に対して、 MoO_3 に換算して0.1~5重量%が好ましい特性を実現することが分かった。0.1重量%より少ない時はモリブデン化合物の添加効果が少なく、5重量%より多い時は焼成後の導体抵抗が大きくなり高周波領域において特性の低下が見られ実用性に乏しくなるからである。

30

【0049】

また、本発明にかかる導電ペーストは有機ビヒクルと、AgまたはAgを主成分とする金属粉末12の表面に、Agより融点の高い金属酸化物13と前記金属酸化物よりも融点の低い金属化合物14の少なくとも2種類を被覆した導電粒子と、有機ビヒクルを少なくとも含有し、モリブデン化合物を有機ビヒクルと導電粒子の合計量に対して MoO_3 に換算して0~5重量%含有した導電ペーストによって構成されている。

40

【0050】

この導電ペーストは、Agより融点の高い金属酸化物13と前記金属酸化物よりも融点の低い金属化合物14の少なくとも2種類をAg粉末の表面に被覆した形態で、通常のAg粉末よりも焼結を遅らせることができるとともに前記金属酸化物13より融点の低い金属化合物14で被覆することによって、1種類の金属酸化物のみで被覆した場合に比べ、焼結温度の制御がしやすく、緩やかな収縮挙動特性を得ることができるので、ガラスセラミック材料の焼結温度の前後において、急激な収縮を起こさない導電ペーストを実現することができる。また、5重量%以下のモリブデン化合物を含有してもより効果が発揮できる。

【0051】

50

さらに、ここで使用される有機ビヒクルは有機バインダ及び溶剤を含有するものであり、特に限定はされないが、例えばエチルセルロース、ブチラール樹脂、アクリル樹脂等を使用することができる。また、溶剤についても、例えばブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、テルピネオール等を使用することができる。

【0052】

また、導電粒子としては高い導電性を有する金属であれば良く、Cuなども窒素雰囲気中で焼成すれば用いることができる。さらにAg粉末には必要に応じてAgの他にPd, Pt, Au, Cuなどの金属を混合するか、あるいはこれらの合金粉末として使用してもよい。Ag以外の金属の含有量としては、焼結温度、導体抵抗、コストなどの兼ね合いで決めることができる。

10

【0053】

また、Agより融点の高い金属酸化物の種類は、特に限定されるものではないがAl₂O₃, ZrO₂, TiO₂, BaO, CaO, SiO₂などが効果的であった。そして、Ag系粉末を被覆する量は必要とされる導体抵抗の範囲内になるように、その量を選ぶことが望ましい。検討の結果、好ましい導体抵抗の範囲は0.01~0.5重量%の範囲内において優れた高周波特性を示した。

【0054】

また、前記金属酸化物より融点の低い金属化合物は、前記金属酸化物より融点の低い金属酸化物でも良く、有機金属化合物やモリブデン化合物などでも良い。そして、Ag系粉末を被覆する量は必要とされる導体抵抗の範囲内になるように、その量を選ぶことが望ましい。

20

【0055】

ここで被覆とは、図4に示すようにAg系粉末の表面全体を切れ目なく被覆した状態のみならず、図5に示すように一部分を被覆しているもの、さらには図6に示すように点在して付着しているものも含むものである。そして、その形態は被覆する金属酸化物の量に応じて変わるものである。

【0056】

また、Agより融点の高い金属酸化物13とそれより融点の低い金属化合物14で被覆する場合も、図7に示すように粉末の表面全体を切れ目なく2重に被覆されたもの、また図8に示すように1種類のみ切れ目なく被覆されたもの、さらに図9に示すように2種類とも一部分を被覆したものなどがあるが、その量に応じて被覆の形態は変わるものであり、ここに示した形態に限るものではない。

30

【0057】

また、図4~図9では被覆する金属酸化物13が粒子状になっているが、図10に示すように膜状の金属酸化物13で被覆しても良い。またこの膜状の被覆の場合も、図10に示すような切れ目のない被覆に限らず、一部分を被覆しているものや点在して付着しているものも被覆に含む。同様に、図11に示すように膜状の金属酸化物13と金属化合物14で被覆しても良い。この場合も図11に示すような粉末の表面全体を切れ目なく2重に被覆されたものに限らず、1種類のみ切れ目なく被覆されたものや2種類とも一部分を被覆したものなどを含む。

40

【0058】

さらに、この導電ペーストは有機ビヒクルを5~30重量%、導電粒子を70~95重量%それぞれ含有することが好ましく、また導電粒子の平均粒径が0.1~3μmであることが好ましい。導電粒子が70重量%より少なくなるとファインラインで構成した内層電極2が焼成後に断線する確率が高くなり、95重量%より多くなると内層電極2のファインラインの印刷性が悪くなるからである。また、導電粒子の平均粒径が0.1μmより小さいと焼結温度が低下してしまい、3μmよりも大きいと内層電極2のファインラインの印刷性が悪くなるとともに電極とガラスセラミックスとの界面の平滑度が悪くなり高周波特性が劣化するからである。

【0059】

50

次に、導電ペーストの25における粘度は剪断速度 0.2 s^{-1} の時に $1200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることがより好ましい。25における粘度が剪断速度 0.2 s^{-1} の時に $1200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上であるとファインラインを連続印刷した時に生じるパターンのはずれを大幅に低減することができるからである。

【0060】

さらに、導電ペーストの25における粘度は剪断速度 0.2 s^{-1} の時に $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上で、かつ剪断速度 20 s^{-1} の時に $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。好ましい粘度をこの範囲にした理由は、剪断速度 0.2 s^{-1} での粘度が $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ よりも低いと、内層電極2のファインラインの印刷精度が悪くなったり、内層電極2のファインラインとファインラインの間のスペースが狭いパターンでは導電ペーストのダレによるシヨート不良が起きる確率が高くなるからである。また剪断速度 20 s^{-1} での粘度が $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ より高いと、内層電極2のファインラインの印刷性が著しく悪くなるからである。

10

【0061】

前記導電ペーストは、所望する配合の導電粒子、モリブデン化合物、有機ビヒクルとを混練し、三本ロールでこれらの物質を均一に分散することによって作製することができる。

【0062】

次にガラスセラミック材料について説明する。

【0063】

本実施の形態において作製されるセラミック多層基板10の特性を確保するには、ガラスセラミック材料がAg系の導電ペーストと同時焼成可能であり、焼成後の電極周辺に欠陥が生じないことが必要である。またAgの融点を考慮するとガラスセラミック材料は $850\sim 950$ で焼結することが望ましい。

20

【0064】

本実施の形態にかかるセラミック多層基板10を構成するガラスセラミック材料は Al_2O_3 , MgO , ROa (RはLa, Ce, Pr, Nd, SmおよびGdから選ばれる少なくとも一種の元素であり、aは前記Rの価数に応じて化学量論的に定まる数値)を少なくとも含有する誘電体セラミック成分と、アルカリ土類ケイ酸塩系ガラス成分とからなることが好ましい。

30

【0065】

このようなガラスセラミック材料で構成することによって、内部欠陥が少なく、高強度、高精度、かつ高周波での使用に適した低損失のセラミック多層基板10を得ることができた。

【0066】

また、セラミック多層基板10のガラスセラミック材料を構成するアルカリ土類ケイ酸塩系ガラスは SiO_2 が $40\sim 50$ 重量%、 B_2O_3 が $0\sim 10$ 重量%、 MeO (MeはBa, Ca, Srから選ばれる少なくとも一種以上)が $25\sim 50$ 重量%の範囲内で含まれていることが好ましい。 SiO_2 はガラスの主形成酸化物であるが $50\text{ wt}\%$ を超えると溶融温度が高くなりすぎ、 $40\text{ wt}\%$ 未満ではガラスの化学的安定性が悪くなり、後工程でセラミック多層基板10の外部端子などに形成するために必要なめっき処理を行うときにガラスセラミック材料が侵されやすくなる。

40

【0067】

また、 B_2O_3 はガラス軟化点を下げる効果があるが、 $10\text{ wt}\%$ を超えると軟化点が下がりすぎてAgとの反応が激しくなり、焼成時にガラス成分とAg導体との相互拡散によって導体の導電率低下やガラスセラミック材料の絶縁抵抗の低下を引き起こす。さらにMeOは焼成時におけるガラス材料の結晶性に関係するものであって、含有量は $25\sim 50\text{ wt}\%$ が最適であるが、これはより好ましい例であって限定されるものではない。またその他の成分も特性を大きく損なわない限り添加が可能であり、例えば Al_2O_3 , La_2O_3 , Sn_2O_3 , P_2O_3 , K_2O などが挙げられる。

50

【0068】

次に、無機フィラーとなるセラミック粉末の作製は出発原料を所定の組成になるよう秤量し、ボールミル等の混合設備で純水と共に混合し、混合したセラミックスラリーを乾燥機にて乾燥させた後、電気炉にて1300～1500で仮焼を行い、仮焼したセラミック粉末を純水と共にボールミル等の粉碎設備で平均粒径1 μ mになるまで粉碎した後乾燥機にて乾燥させて作製した。

【0069】

また、ガラス粉末の作製は出発原料を所定の組成になるように秤量し、ボールミル等の混合設備で純水と共に混合し、混合スラリーを乾燥後、電気炉にて熔融した後に急冷し、粉碎設備にて平均粒径1 μ mに粉碎して作製した。

10

【0070】

これらのセラミック粉末とガラス粉末をボールミル等の混合設備で純水と共に混合し、乾燥機にて乾燥させてガラスセラミック材料を作製した。

【0071】

(実施例1)

上記実施の形態のさらなる具体例について詳述する。

【0072】

実施例1では(表1)に示す組成を有する導電ペーストを作製し、前記セラミック多層基板10の作製方法に基づいてセラミック多層基板10を作製し、その内層電極2およびセラミック多層基板10の評価を行った。なお、ここでのガラスセラミック材料は(表3)

20

【0073】

評価項目としては導電ペーストの粘度、連続印刷性、焼成後の内層電極2の周辺部の欠陥、導体抵抗、ファインライン性、外部電極の密着強度について評価した。

【0074】

また、内層電極2の周辺の欠陥の評価についてはライン/スペース=50 μ m/50 μ mのファインラインが厚さ25 μ mのセラミックグリーンシート1を介して4層積層されたセラミックグリーンシート1の積層体を作製し、実施の形態で説明した作製方法で焼成した後、セラミック多層基板10の断面を研磨して内層電極2の周辺の欠陥またはクラックの発生の有無について金属顕微鏡を用いて観察した。

30

【0075】

さらに、ファインライン性についてはライン/スペース=50 μ m/50 μ m、長さ15mmのファインラインを厚さ25 μ mのセラミックグリーンシート1の上に内層電極2として30本印刷形成し、前記作製方法と同様に焼成した後、内層電極2のショート不良または断線不良から評価した。

【0076】

また、ファインラインの連続印刷性は、ライン/スペース=20 μ m/20 μ mのファインラインを厚さ25 μ mのセラミックグリーンシート1に裏拭きなしで100回連続印刷した時のパターン潰れの有無を金属顕微鏡で観察した。

【0077】

また、外部電極の密着強度については、同時焼成によって形成した2mm \times 2mmの正形状の表層電極にリード線を半田付けし、ガラスセラミック基板に対して垂直方向に引っ張り試験を行い、電極が破壊したときの試験力を測定した。

40

【0078】

その評価結果を(表2)および(表4)および(表5)に示す。

【0079】

【表 1】

No	導電粒子 (重量%)					有機 ビヒクル (重量%)	Mo 化合物 MoO ₃ 換算 値 (重量%)		25°Cの粘度 (Pa・s)	
	Ag系粉末 の組成 (重量%)		被覆金属 酸化物	平均 粒径 (μm)					0.2s ⁻¹	20s ⁻¹
	Ag									
1※	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	0	1830	100
2	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	0.5	1800	100
3	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	1.0	1780	90
4	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	2.5	1750	90
5	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	5.0	2850	100
6※	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	7.0	1350	80
7	Ag	100	SiO ₂	0.5	89	11	MoO ₃	2.5	2400	70
8	Ag	100	TiO ₂	0.5	89	11	MoO ₃	2.5	3500	80
9	Ag Pd	95 5	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	2.5	3000	80
10	Ag Pd	99 1	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	2.5	2880	80
11	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	Mo	2.5	1800	100
12	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoSi ₂	2.5	1750	100
13	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	オクチル 酸 Mo	2.5	1800	110
14※	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	96	4	MoO ₃	2.5	6660	140
15	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	95	5	MoO ₃	2.5	5400	120
16	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	80	20	MoO ₃	2.5	2940	90
17	Ag	100	Al ₂ O ₃	1	70	30	MoO ₃	2.5	1550	120
18※	Ag	100	Al ₂ O ₃	1	68	32	MoO ₃	2.5	1520	140
19※	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.05	89	11	MoO ₃	2.5	3600	90
20	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.1	89	11	MoO ₃	2.5	4200	120
21	Ag	100	Al ₂ O ₃	1	89	11	MoO ₃	2.5	3570	100
22	Ag	100	Al ₂ O ₃	3	89	11	MoO ₃	2.5	1980	120
23※	Ag	100	Al ₂ O ₃	5	89	11	MoO ₃	2.5	1290	120
24※	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	2.5	120	60
25※	Ag	100	Al ₂ O ₃	0.5	89	11	MoO ₃	2.5	420	160

※は比較例を示す

【 0 0 8 0 】

【表 2】

No	電極周辺の欠陥	導体抵抗値 ($\times 10^{-6} \Omega \text{cm}$)	ファインライン性
1※	×	1.9	○
2	○	2.0	○
3	○	2.2	○
4	○	2.5	○
5	○	4.3	○
6※	○	5.1	○
7	○	2.4	○
8	○	2.5	○
9	○	3.9	○
10	○	2.6	○
11	○	2.4	○
12	○	2.6	○
13	○	2.4	○
14※	○	2.3	×
15	○	2.3	○
16	○	2.8	○
17	○	3.2	○
18※	—	3.2	×
19※	×	2.4	×
20	○	2.6	○
21	○	2.5	○
22	○	2.4	○
23※	—	2.4	×
24※	○	2.5	×
25※	○	2.5	×

※は比較例を示す

【0081】

【表 3】

No	無機ファイラー組成比			無機 ファイラー (wt%)	SiO ₂ (wt%)	ガラス (wt%)	焼成 温度 (℃)	ϵ_r	tan δ (%)	抗折 強度 (MPa)
	Al ₂ O ₃ (mol%)	MgO (mol%)	Gd ₂ O ₃ (mol%)							
31	86.3	5.9	7.8	10	45	45	920	5.2	0.10	180
32				33	17	50	900	7.5	0.15	250
33				45	0	55	900	9.8	0.15	230

【0082】

【表 4】

No	被覆 金属酸化物	被覆 金属化合物	添加物 MoO ₃ (重量%)	電極周辺 の欠陥
26	Al ₂ O ₃	MoO ₃	—	○
27	Al ₂ O ₃	WO ₃	0.25	○
28	Al ₂ O ₃	有機 W 化合物	0.25	○
29	Al ₂ O ₃	ZnO	0.25	○
30	ZrO ₂	WO ₃	0.25	○

10

【0083】

【表 5】

No	密着強度 (N/2mm ²)
1※	25.4
2	73.3
3	76.2
4	39.1

【0084】

20

(表 2) の結果より、モリブデン化合物を含まない No. 1 のペーストを用いた場合、図 3 に示すような内層電極 7 の周辺には焼成後に欠陥 9 が生じた。それ以外のモリブデン化合物を添加した場合は上記欠陥 9 は生じることはなかった。さらに添加量を増やした No. 6 の場合は内層電極 7 とガラスセラミック層 6 の界面において反応層が生じており、また導体抵抗値についても大きくなり変化していた。

【0085】

また(表 4) の結果より、Ag 系粉末 1 2 に Ag より融点の高い金属酸化物 1 3 と前記金属酸化物より融点の低い金属化合物 1 4 を被覆したペーストも、焼結時の収縮速度が緩やかとなり、内層電極 7 の周辺には焼成後に欠陥 9 が発生しなかった。

【0086】

30

さらに(表 5) の結果より、モリブデン化合物を含まない No. 1 のペーストを用いた場合に比べ、モリブデン化合物を添加したペーストは、外部電極の密着強度が大きく向上した。

【0087】

また、Mo 化合物については酸化物のみならず、金属 Mo、珪化物、有機化合物においても良好な結果が得られた。

【0088】

次に、導電粒子の含有率を 70 wt % 未満にした No. 1 8 は断線不良が大幅に増加した。しかしながら導電粒子の含有率が 70 ~ 95 wt % では断線不良は発生しなかった。さらに導電粒子の含有量が 95 wt % を超える No. 1 4 についても、断線不良が増加した。

40

【0089】

また、導電粒子の平均粒径が 0.1 μm よりも小さい No. 1 9 は構造欠陥が生じ、3 μm よりも大きい No. 2 3 は断線不良が多発する結果となった。この理由は粒径が小さすぎると内層電極 2 がセラミックグリーンシート 1 よりも早く収縮し過ぎるためであり、内層電極 2 が未焼結のセラミックグリーンシート 1 に対して内部応力を発生させてガラスセラミック層 6 にクラックが生じてしまうためである。反対に粒径が大きすぎると印刷性が悪くなり、焼成後に断線不良率が増加した。よって導電粒子の平均粒径は 0.1 ~ 3 μm のものを使用することが好ましい。

【0090】

50

なお、A g系粉末についてはA g単体以外にP dとの混合粉からなるものでも良い結果が得られた。A g以外の金属の例としてはP dの他に一般的にP t, A u, C u等の比較的導体抵抗が低い金属が挙げられる。また、これらの金属との合金粉末であってもよい。

【0091】

次に、25 の時の粘度が 0.2 s^{-1} での測定値を $300\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満にしたNo. 24はショート不良が増加し、 20 s^{-1} での測定値が $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超えるNo. 25はファインラインの印刷性が悪いために断線不良が多発した。さらに 0.2 s^{-1} での測定値が $1200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上の特性を有する導電ペーストでは連続印刷した時にパターンが潰れが極めて少ないことがわかる。

【0092】

(実施例2)

実施例2では(表3)に示す組成を有するガラスセラミック材料を作製し、セラミックグリーンシート1を複数枚積層してプレスした後、 15 mm の円板と $5\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ の矩形板を打ち抜き、電気炉にて焼成することによってガラスセラミック材料単体の焼結体を作製した。作製された円板の焼結体の両主面にA g電極を形成し、LCRメーターで比誘電率(ϵ_r)と誘電損失を測定した。また矩形板の焼結体は研磨した後、4点曲げ法で抗折強度を測定した。その結果を(表3)に示す。

【0093】

(表3)に示すように、これらのガラスセラミック材料は低損失で高強度の特性が得られていることがわかる。

【0094】

なお、ここでのガラスは、 $\text{SiO}_2: 45\text{ wt}\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3: 5\text{ wt}\%$ 、 $\text{BaO}: 15\text{ wt}\%$ 、 $\text{CaO}: 20\text{ wt}\%$ 、 $\text{SrO}: 5\text{ wt}\%$ (MeO として $40\text{ wt}\%$)を 1450 で溶融して作製したものをを用いた。このガラスは 820 の軟化点を有するものである。

【0095】

次に、(表3)のガラスセラミック材料と(表1)のNo. 4の導電ペーストを用いて、実施の形態と同じ作製方法でセラミック多層基板10を作製した。

【0096】

いずれのガラスセラミック材料でも、ファインラインを有する内層電極2などのパターンを高密度に積層した場合に、内層電極2の周辺に欠陥やクラックの発生はなく、信頼性の高いセラミック多層基板10が得られた。また、これらのセラミック多層基板10は面方向の寸法精度が1%以下、平坦性は基板面積 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ あたり $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下と小さく、非常に高精度なセラミック多層基板10であった。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明にかかる導電ペーストおよびそれを用いたセラミック多層基板は、高精度でかつ高い平坦性を有する高周波特性に優れたセラミック多層基板や、実装信頼性に優れたセラミック多層基板を得ることが可能となり、積層セラミック電子部品に用いるセラミック多層基板およびその製造に用いられる導電ペーストとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】本発明の実施の形態におけるセラミック多層基板の断面図

【図2】同セラミックグリーンシート積層体の断面図

【図3】同内層電極周辺部の欠陥の一例を説明するための断面図

【図4】同金属酸化物で被覆したA g系粉末の一例を説明するための断面図

【図5】同金属酸化物で被覆したA g系粉末の他の一例を説明するための断面図

【図6】同金属酸化物で被覆したA g系粉末の別の一例を説明するための断面図

【図7】同金属酸化物と金属化合物で被覆したA g系粉末の一例を説明するための断面図

【図8】同金属酸化物と金属化合物で被覆したA g系粉末の他の一例を説明するための断面図

10

20

30

40

50

【図9】同金属酸化物と金属化合物で被覆したAg系粉末の別の一例を説明するための断面図

【図10】同金属酸化物で被覆したAg系粉末の別の一例を説明するための断面図

【図11】同金属酸化物と金属化合物で被覆したAg系粉末の別の一例を説明するための断面図

【符号の説明】

【0099】

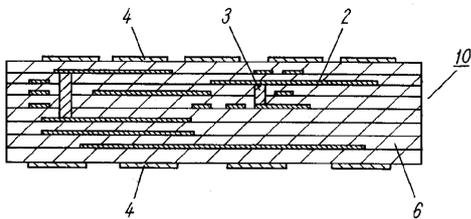
- 1 セラミックグリーンシート
- 2 内層電極
- 3 ピア電極
- 4 表層電極
- 5 拘束層
- 6 ガラスセラミック層
- 7 内層電極
- 8 ピア電極
- 9 欠陥
- 10 セラミック多層基板
- 11 セラミックグリーンシート積層体
- 12 AgまたはAgを主成分とする金属粉末
- 13 金属酸化物
- 14 金属化合物

10

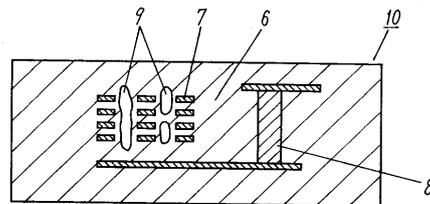
20

【図1】

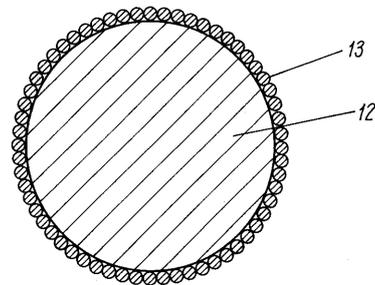
- 2 内層電極
- 3 ピア電極
- 4 表層電極
- 6 ガラスセラミック層
- 10 セラミック多層基板



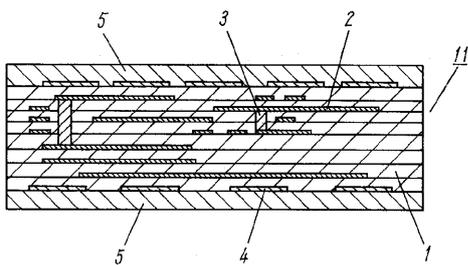
【図3】



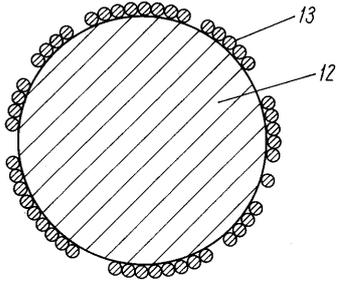
【図4】



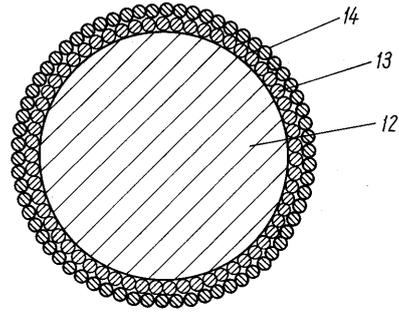
【図2】



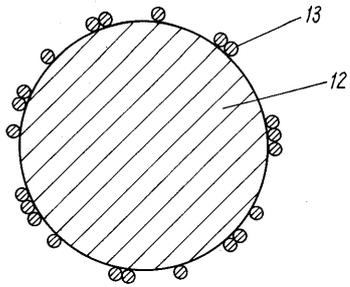
【 図 5 】



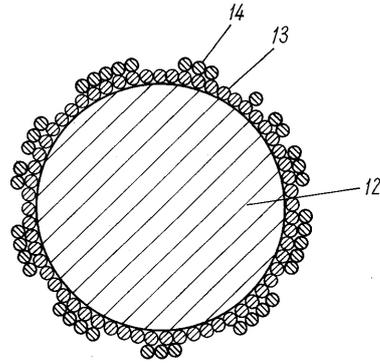
【 図 7 】



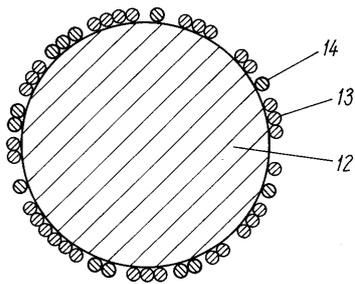
【 図 6 】



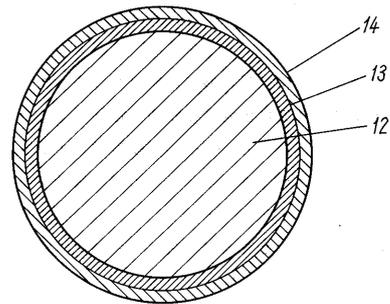
【 図 8 】



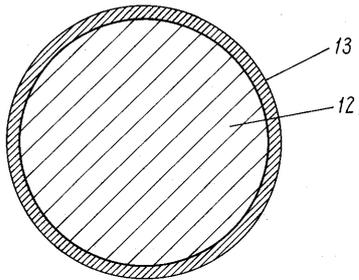
【 図 9 】



【 図 1 1 】



【 図 1 0 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 K 3/46	H 0 5 K 3/46	H
	H 0 5 K 3/46	S
	H 0 5 K 3/46	T
	H 0 1 L 23/14	C

(72)発明者 勝村 英則

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電子部品株式会社内

(72)発明者 加賀田 博司

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電子部品株式会社内

F ターム(参考) 4E351 AA07 BB01 BB24 BB26 BB31 CC12 CC22 CC31 DD05 DD17
 DD31 DD52 DD56 DD58 EE02 EE03 EE11 GG01
 5E343 AA02 AA24 BB25 BB39 BB59 BB72 BB75 DD02 ER39 ER42
 GG01
 5E346 AA12 AA15 AA24 AA32 AA38 BB01 CC18 CC31 CC35 CC39
 CC60 DD02 DD34 EE24 EE25 EE28 GG02 GG03 GG08 GG09
 HH11 HH26
 5G301 DA03 DA22 DA23 DA33 DD01