

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ムライトセラミック配線基板の開発と高寸法精度化に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	石原昌作
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4253号, 授与年月日:1999年12月31日, 学位の種別:課程博士, 審査員:水谷 惟恭
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4253号, Conferred date:1999/12/31, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ムライトセラミック配線基板の開発と 高寸法精度化に関する研究

石原 昌作

ABSTRACT

Ceramic substrates are used as circuit boards of the high speed computer, because LSI chips can be mounted on the ceramic substrate in high density. Low dielectric constant, coefficient of thermal expansion which is close to that of LSI chip and high dimensional accuracy are required for the ceramic substrates in order to improve the performance of the high speed computer. The exact control of particle size distribution, aggregate state of the ceramic powder, and the firing process which affected burning shrinkage rate of the ceramic substrate were the main items in the conventional method for achieving the high dimensional accuracy. And it is desired that the ceramic substrate can be produced by the process which is similar to the process of the conventional alumina substrate. Then the new method for high dimensional accuracy of the ceramic substrate was proposed in this study. That is to say, there was a limit for the improvement in the dimensional accuracy in the conventional method. So in this study exclusive electric furnace was manufactured originally in order to clarify burning shrinkage behavior in baking process, and the burning shrinkage behavior was directly observed. By this observation, the relation between the ceramic material composition and the burning shrinkage behavior and the microstructure became clear, and the high dimensional accuracy was achieved. And by similarly observing the warpage behavior of the ceramic substrate in firing process directly, the mechanism of the warpage of the ceramic substrate was able to be clarified. Ceramic material and conductor material were examined from the viewpoint of high dimensional accuracy which described the above, and mullite ceramic substrate composed of W conductor material and mullite ceramics which consists of mullite crystal and the high SiO₂ content glass phase was developed. This mullite ceramic substrate was applied as the circuit board of the high speed computer.

The above be summarized, the mullite ceramic material was developed as the ceramic substrate material which burning shrinkage rate is constant even if the firing temperature varies. And W system conductor material was developed as the conductor material which burning shrinkage behavior matched that of the mullite ceramic material. Based on this approach the performance enhancement of the high speed computer and high dimensional accuracy of the ceramic substrate were achieved. And the general technique of high dimensional accuracy of the ceramic substrate was clarified in this study.

Chapter 1 " Introduction "

The history and reason for using the ceramic substrate as the circuit board for the high speed computer were explained. And it was outlined that the demand problems to the ceramic substrate for making the computer highly efficient. They were low dielectric constant, coefficient of thermal expansion which is equivalent to LSI chip and high dimensional accuracy. That is to say, the signal transmission speed is improved by making the ceramic material of the substrate to be a low dielectric constant. It is possible to connect LSI chips directly on the surface of the ceramic substrate

which coefficient of thermal expansion is equivalent to that of LSI chip. And it becomes possible that the large LSI chip is mounted in the high density by making the ceramic substrate of high dimensional accuracy. The background like the above was explained, and the significance and purpose of this study was described.

Chapter 2 "Selection of Mullite Ceramic Material and Research Method of High Dimensional Accuracy"

For the beginning, the ceramic material was selected from the dielectric constant, the coefficient of thermal expansion, the bending strength and the similarity to the manufacturing process of alumina ceramic substrate. The dielectric constant, the coefficient of thermal expansion and the bending strength are the physical properties which are peculiar to the ceramic material. Then these physical properties of various ceramic materials were studied, and it was concluded that mullite ceramic material which consists of mullite crystal and the glass phase was optimum as the ceramic substrate. As the characteristics of mullite ceramics, the dielectric constant became under 6, and the coefficient of thermal expansion becomes $3\sim5\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, and the bending strength seemed to be over 150 MPa. In the meantime, it was shown that having identical sintering shrinkage rate for the dispersion of the firing temperature was connected with the high dimensional accuracy. From this idea the exclusive electric furnace was manufactured originally, and the burning shrinkage behavior of the ceramic substrate was directly observed in order to clarify burning shrinkage behavior during the firing process. The degree of the temperature dispersion of the ceramic substrate during the firing process was estimated by simulating the temperature distribution of the ceramic substrate during the firing process. And the degree of the stress which generated in the ceramic substrate was simulated by the finite element method in regarding the ceramic substrate as a complex of ceramics and conductor metal. Finally the development guideline for the ceramic substrate from the simulation results of the stress analysis and the temperature distribution was clarified.

Chapter 3 "Effect of Ceramic Composition on Stability for Burning Shrinkage Rate"

In this chapter, the technique for the optimization of the mullite ceramic composition chosen in chapter 2 was described from the viewpoint of the higher precision of the sintering dimension. The composition of the mullite ceramics was decided by optimizing the mixing ratio of the sintering additive to mullite and the composition of the sintering additive. The burning shrinkage behaviors of the mullite ceramic materials of various compositions were observed, and the stability of the burning shrinkage behavior was evaluated whether the shrinkage rate had stabilized for the burning hour and the dispersion of the firing temperature. The following fact was proven from these observation results of the burning shrinkage behavior and the measurement results of the microstructure of the mullite ceramics. That is to say, the mullite ceramics which burning shrinkage behavior was stabilized has also been stabilized on the microstructure. For the contrariety, the mullite ceramics which burning shrinkage behavior is not stabilized has not been stabilized either on the microstructure, and the grain growth of the mullite crystal, the increase of the pore and the maximizing of the pore were recognized. From the viewpoint of the stability for the

shrinkage behavior and the microstructure, the mullite ceramic material which consisted of mullite crystal and the glass phase of Al_2O_3 - SiO_2 - MgO composition was developed. From the above results, it was clarified that to select the composition of the ceramic material which shrinkage behavior and the microstructure were stabilized for the fluctuation of the firing process was necessary in order to achieve the high dimensional accuracy of the ceramic substrate.

Chapter 4 "Matching of Burning Shrinkage between Conductor Material and Ceramic Material"

In this chapter the development of the wiring conductor material sintered simultaneously with the mullite ceramic material was examined in order to produce the ceramic substrate of the high dimensional accuracy. For the beginning the burning shrinkage behavior required in wiring conductor material was clarified by investigation of the warpage mechanism of the ceramic substrate. The warpage mechanism was made clear from the observation of the warpage behavior of the ceramic substrate and the observation of the wetting between the melt and the conductor metal during the firing process. The melt was generated from the sintering additive in the ceramic material during the firing process. As the burning characteristics required in the conductor material, both of the burning shrinkage rate and the burning shrinkage behavior are necessary to be similar to those of the ceramic material. In addition it is necessary to consider the effect of the melt on the burning shrinkage behavior of the conductor material, because the burning shrinkage rate of the conductor material is accelerated by the penetration of the melt. And the smaller the wetting angle between the melt and the conductor metal is, the larger the burning shrinkage rate is. Then the relationship between the burning shrinkage behavior and the grain size or the sintering additive addition to the conductor material was examined on W conductor material and Mo conductor material. And the wettability between the melt generated in the mullite ceramics and W or Mo metal during the firing process was examined. From the above-mentioned examination W wiring conductor material which burning shrinkage characteristics matched the burning shrinkage behavior of the mullite ceramics was developed.

Chapter 5 "Optimization of Sintering Condition of Mullite Ceramic Substrate"

In this chapter the effect of the sintering condition on the characteristics and microstructure of the mullite ceramic substrate was examined, and the optimization of the sintering condition was done. Because the content of SiO_2 in the glass phase of the mullite ceramic microstructure is high with about 90wt%, the cristobalite crystal is easy to deposit from the glass phase in the mullite ceramics of the mullite ceramic substrate during the firing process. When the cristobalite crystal deposited in glass phase, the crack was generated by the rapid volume change with the phase transformation. Therefore it is necessary to suppress the deposition of the cristobalite crystal from the glass phase. Generally it is known that the cooling speed during the firing process affects the crystal deposition. Then the relationship between the deposition of the cristobalite crystal from the glass phase and the cooling speed in the firing process was examined. As the result it was proven that the cristobalite crystal deposition could be suppressed by making the cooling speed over 200°C in every hour. Besides it was proven that the dissolution of the mullite powder to the melt of the sintering additive which formed the glass phase also suppressed the cristobalite crystal deposition. Similarly during

the re-heating process it was clarified that the cristobalite crystal deposition could be suppressed by controlling in the allowable temperature range. And the effects of the firing temperature and the ratio of $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ in the firing atmosphere on the dimensional accuracy and the microstructure of the mullite ceramic substrate was examined. The results showed that the high dimensional accuracy of the mullite ceramic substrate was got even if the firing temperature varied within 20°C . The above-mentioned results proved that the material design of the ceramic substrate should be done from the viewpoint of the stability for the sintering shrinkage behavior in the tolerance of the firing temperature dispersion. And it was also clarified that the material design based on this approach was connected with the achievement of the high dimensional accuracy of the ceramic substrate.

Chapter 6 "Control of Burning Shrinkage Rate Dispersion depends on Grain Size of Ceramic Powder"

In this chapter the method for suppressing the effect of the particle size of the ceramic powder on the burning shrinkage rate was examined. Generally it is considered that the exact management of the sintering shrinkage rate seems to become possible if the particle size of the ceramic powder is controlled exactly. From many experiments it became clear that the sintering shrinkage rate of Mullite ceramic substrate varied in the range of 0.13% by the dispersion of $0.1\ \mu\text{m}$ of the average particle size of the mullite powder. And it was proven that the sintering shrinkage rate of Mullite ceramic substrate varied in the range of 0.6% in the mullite powder lots of the equal average particle size. That is to say, it is necessary to establish controlling method of the sintering shrinkage rate of Mullite ceramic substrate. Then the method by which the sintering shrinkage rate was controlled exactly by adjusting the green density of Mullite ceramic substrate was examined. As the result it was proven that the sintering shrinkage rate could be controlled accurately in the range of 0.75% by the adjustment the green density in the range of 2.5%. Concretely the green density of Mullite ceramic substrate was controlled by the control of the thickness of the green substrate by the pressure adjustment during the lamination process. From the above result it was clarified that the ceramic substrate of high dimensional accuracy could be produced by the control the green density for the grain size dispersion of the ceramic powder.

Chapters 7 "Conclusion"

In this chapter the summary on each chapter was carried out, and the synthetic conclusion and the future problem were described. The properties of Mullite ceramic substrate are as follows. Dielectric constant : 5.8(at 1 MHz), Coefficient of thermal expansion : $3.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, Bending strength : 170 MPa, Dimension dispersion : $<0.4\%$. Developed Mullite ceramic substrate was applied to the module substrate of large computer M880 of HITACHI. As a synthetic conclusion of this study, it is to clarify the general technique for achieving the high dimensional accuracy of the ceramic substrate. And the result of this study seems to utilize effectively for a demand of the higher dimensional accuracy of the ceramic substrate in future.

Chap. 1

Table 1.1 Development objective of ceramic substrate for computer

Property	Alumina substrate	Development substrate
Dielectric constant	9 (at 1MHz)	≤ 6
Coefficient of thermal expansion	$7.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$3 \sim 5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Bending strength	$\geq 200 \text{ MPa}$	$\geq 150 \text{ MPa}$
Dimensional accuracy	$\pm 0.8\%$	$\leq \pm 0.4\%$
Wiring resistance	$\leq 0.5 \text{ } \Omega/\text{cm}$	$\leq 0.5 \text{ } \Omega/\text{cm}$

(Coefficient of thermal expansion of LSI chip: $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

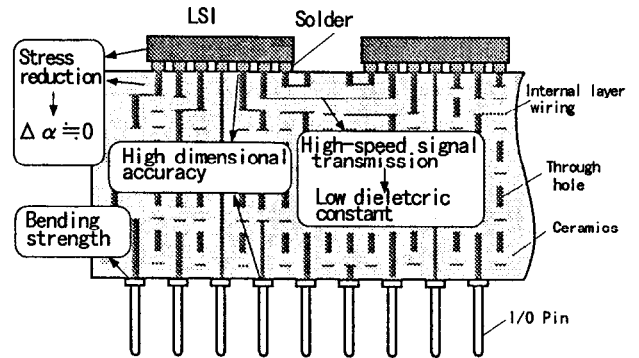


Fig. 3 Cross section schema and development subject of ceramic substrate

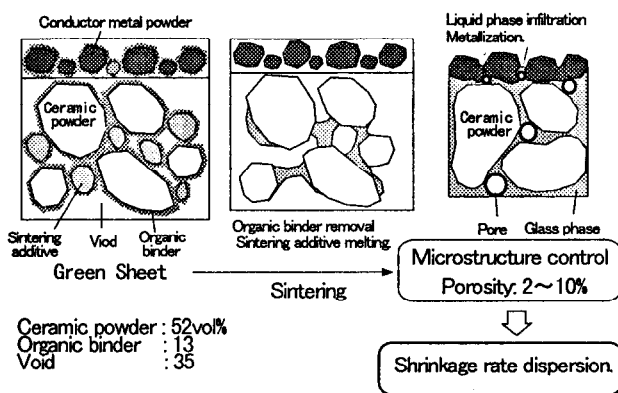


Fig. Sintering process model and control of microstructure of ceramic substrate.

Chap. 2

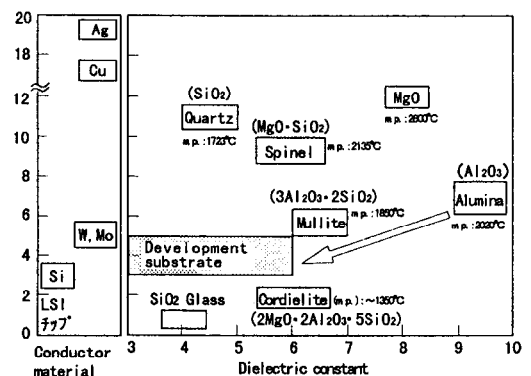


Fig. 2.1 Coefficient of thermal expansion coefficient and dielectric constant of ceramics and conductor material

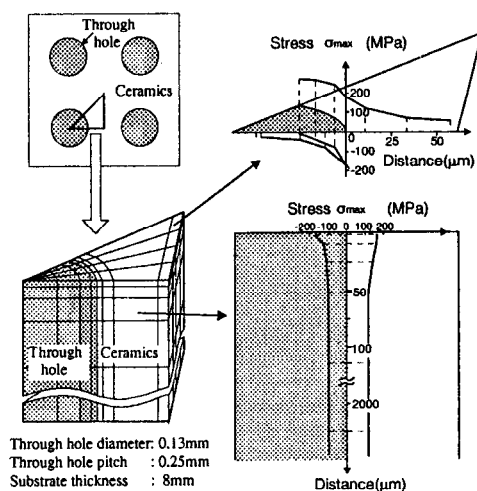


Fig. 2.8 Stress analysis for through hole area of alumina substrate by Finite Element Method.

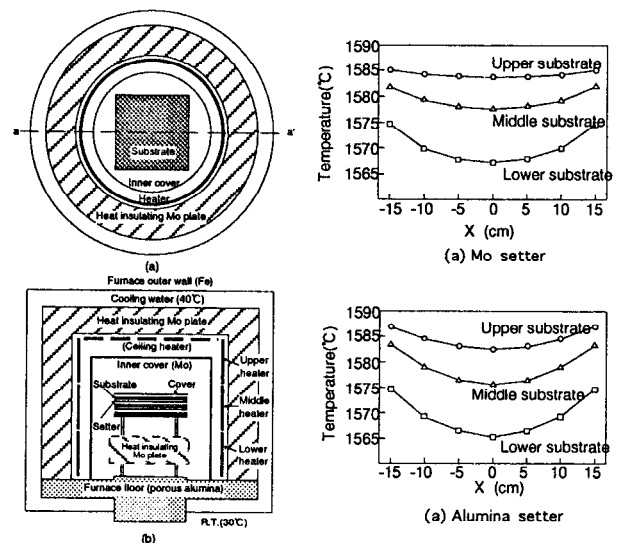


Fig. 2.4 Structure of Vertical type furnace.

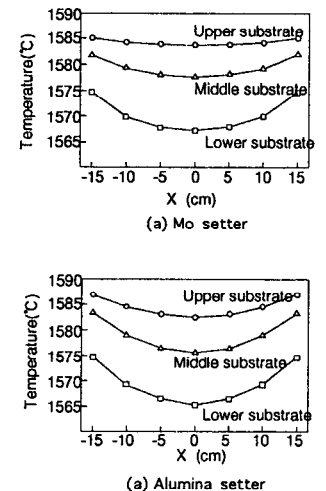


Fig. 2.6 Temperature distribution in ceramic substrates.

Chap. 3

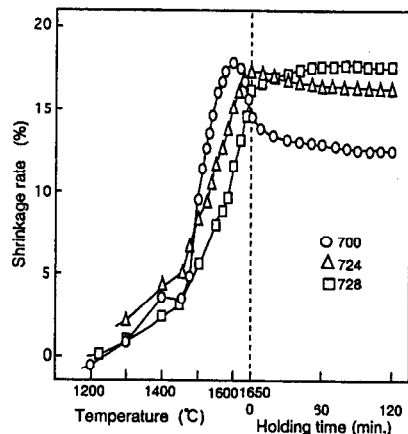


Fig.3.15 Shrinkage curve (1650°C)

Table.3.5,3.6 Relationship between sintering temperature and microstructure

Sintering temp. Composition	(0.1mm)		(10μm)	
	1800°C	1850°C	1600°C	1650°C
#700 Mullite/sintering additive :70/30(wt%) Sintering additive#0				
#724 Mullite/sintering additive :72/28(wt%) Sintering additive#4				
#728 Mullite/sintering additive :72/28(wt%) Sintering additive#8				

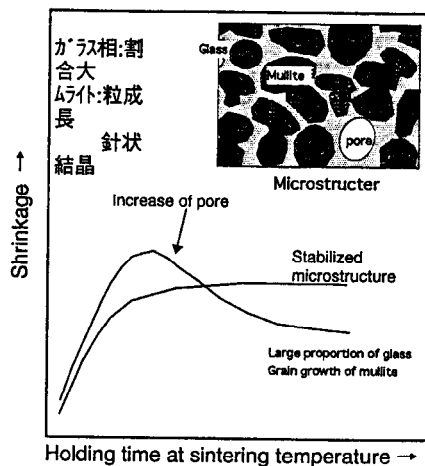


Fig. Relation between shrinkage behavior stability and microstructure

Chap. 4

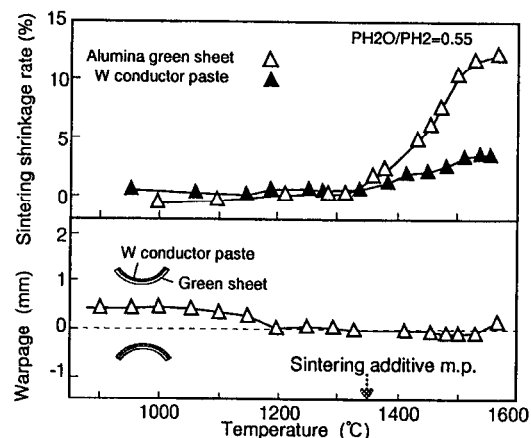


Fig.4.5 Relationship between shrinkage curve and warpage behavior

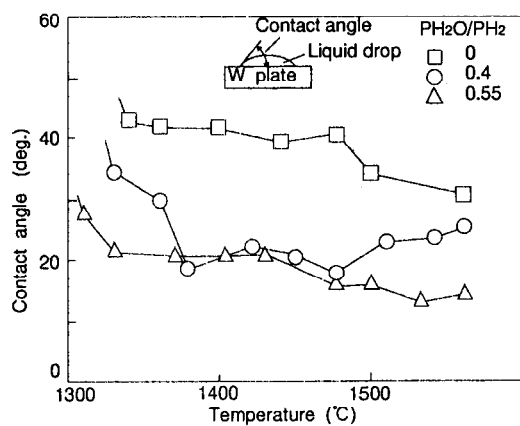


Fig.4.10 Change of contact angle for sintering additive melt on W plate

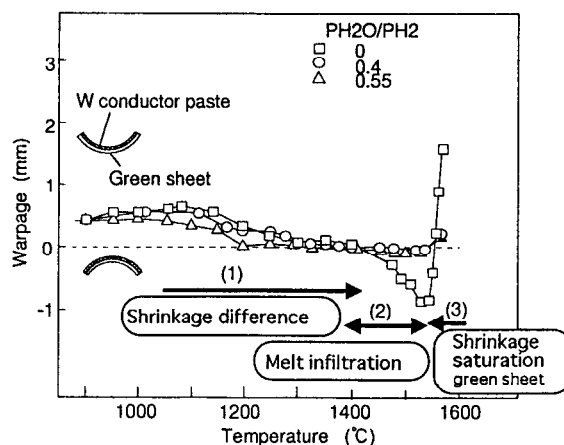


Fig.4.11 Warpage mechanism of ceramic substrate

Chap. 5

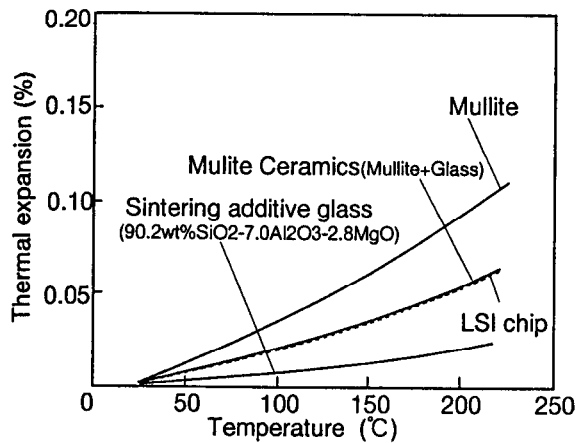


Fig.5.1 Thermal expansion curves of LSI chip, Mullite, Sintering additive glass and Mullite Ceramics

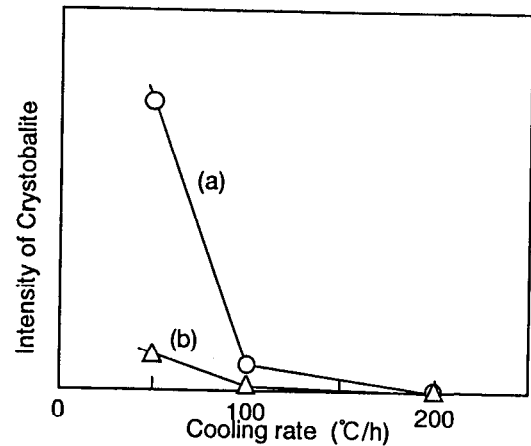


Fig.5.4 Effect of cooling rate on crystallization of cristobalite((a) sintering additive, (b) mixture of sintering additive(70wt%)+Mullite(30wt%)).

Table.5.1 Cristobalite crystallization during re-firing process

Specimen	Crystallization of Cristobalite		
	Start	End (Disappearance)	Range
Glass of sintering additive (90.2wt%SiO ₂ -7.0Al ₂ O ₃ -2.8MgO)	1200°C	1600°C	400°C
sintering additive(70wt%) +Mullite(30wt%)	1225°C	1525°C	300°C

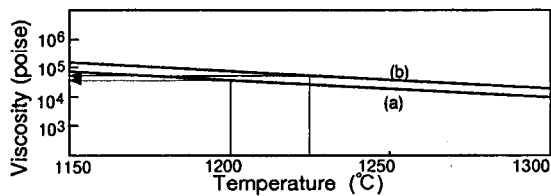


Fig.5.8 Relation between temperature and calculated viscosity of specimens (a)the glass of sintering additive (b) the glass of sintering additive(93wt%)+Mullite(7wt%)

Chap. 6

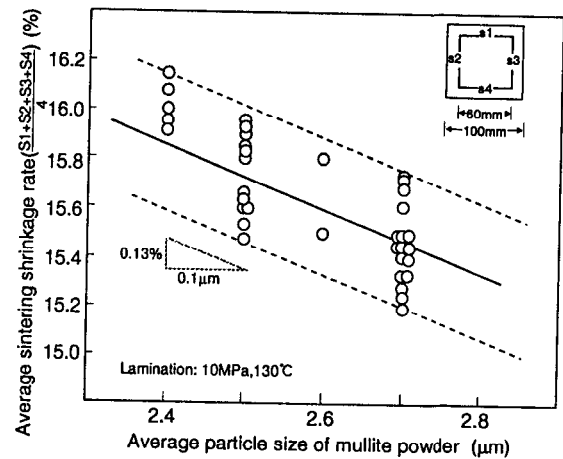


Fig. 6.1 Relationship between sintering shrinkage rate and average particle size of mullite powder

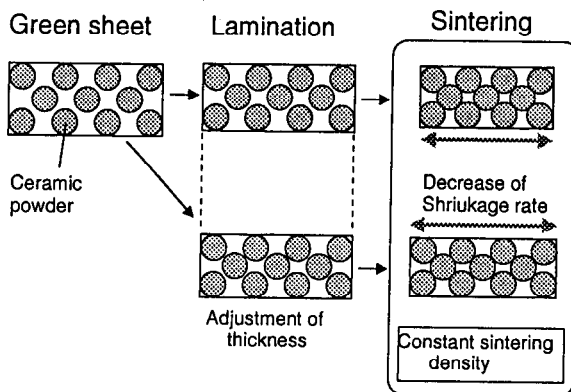


Fig. 6.11 Control of sintering shrinkage rate by adjustment of green density

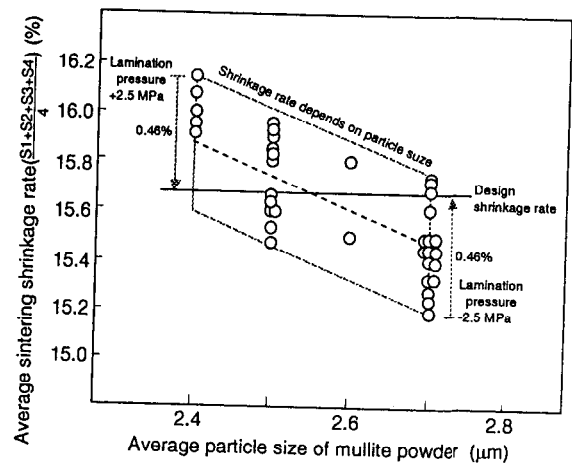


Fig. Control of sintering shrinkage rate depends on particle size of mullite powder

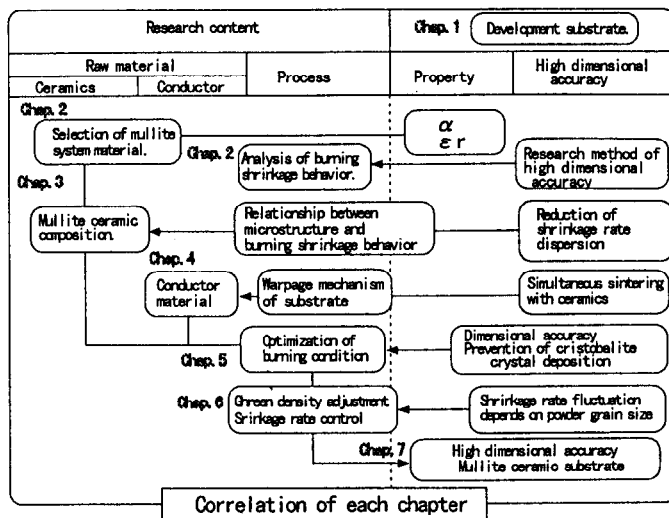


Table 7.1 Properties of Mullite ceramic substrate

Property	Mullite ceramic substrate
Dielectric constant	≤ 5.8 (at 1 MHz)
Coefficient of thermal expansion	$3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Bending strength	170 MPa
Dimensional accuracy	$\leq \pm 0.4\%$
Wiring resistance	$\leq 0.5 \Omega/\text{cm}$

(Coefficient of thermal expansion of LSI chip: $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

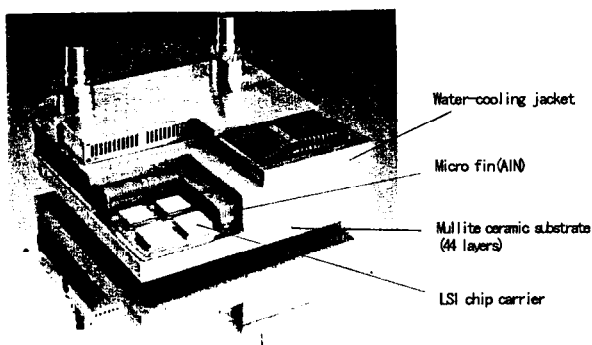


Fig.7.1 Mullite ceramic module for computer

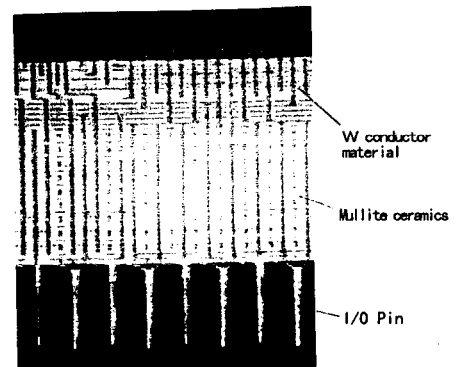


Fig.7.2 Cross section of Mullite ceramic substrate

目 次

	頁
第1章 緒言	1
1.1 はじめに	1
1.2 既往の研究	2
1.3 研究の目的	3
1.4 研究の概要	4
第2章 ムライト系材料の選択と高寸法精度化の検討方法	12
2.1 ムライト系材料の選択	12
2.2 高寸法精度化の検討方法	13
2.3 基板焼成時の温度分布シミュレーション	14
2.3.1 緒言	14
2.3.2 実験方法	14
2.3.3 実験結果及び考察	15
2.3.4 結言	16
2.4 配線微細化に関するセラミック配線基板の応力解析	17
2.4.1 緒言	17
2.4.2 実験方法	17
2.4.3 実験結果及び考察	18
2.4.4 結言	21
第3章 焼成収縮率安定性に及ぼすセラミック組成の影響	39
3.1 緒言	39
3.2 実験方法	39
3.3 実験結果及び考察	41
3.4 結言	45
第4章 導体材料とセラミック材料との焼成収縮の整合	62
4.1 はじめに	62
4.2 セラミック配線基板の反り発生のメカニズムの解明	62
4.2.1 緒言	62
4.2.2 試料及び実験方法	63
4.2.3 実験結果及び考察	63
4.2.4 結言	66
4.3 ムライトセラミック配線基板用導体材料	67
4.3.1 緒言	67
4.3.2 試料及び実験方法	67
4.3.3 実験結果及び考察	68
4.3.4 結言	74

第5章	ムライトセラミック配線基板の焼成条件の最適化	98
5.1	はじめに	98
5.2	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ 系ガラスからのクリストバライト結晶の析出抑制	98
5.2.1	緒言	98
5.2.2	試料及び実験方法	99
5.2.3	実験結果及び考察	99
5.2.4	結言	102
5.3	ムライトセラミック配線基板の微構造と焼結条件	103
5.3.1	緒言	103
5.3.2	試料及び実験方法	103
5.3.3	実験結果及び考察	105
5.3.4	結言	107
5.4	ムライトセラミック配線基板の諸特性	108
5.4.1	緒言	108
5.4.2	試料及び実験方法	108
5.4.3	実験結果及び考察	109
5.4.4	結言	111
第6章	セラミック粉末粒度に依存した収縮率変動の制御	148
6.1	はじめに	148
6.2	焼結収縮率に及ぼすムライト粉末粒度及び積層体密度の影響	148
6.2.1	緒言	148
6.2.2	試料及び実験方法	149
6.2.3	実験結果及び考察	149
6.2.4	結言	152
6.3	反り修正による平坦性の向上	153
6.3.1	緒言	153
6.3.2	試料及び実験方法	153
6.3.3	実験結果及び考察	154
6.3.4	結言	156
第7章	総括	175
	(参考文献)	183

第1章 緒言

1.1 はじめに

セラミック基板には長い間アルミナが使用されてきた。¹⁻³⁾ ハイブリッド用の厚膜アルミナ基板および薄膜アルミナ基板、LSI 実装用のアルミナ多層配線基板などがそれである。一般にアルミナ基板は、これに含まれる Al_2O_3 の量、すなわち純度で分類される。薄膜アルミナ基板は 99.5% 以上の純度で表面粗さが小さく、厚膜回路基板は 96~97% 以下の純度で粒界にガラス相を含み表面荒さの粗いものを指すのが通常である。⁴⁾

アルミナ基板における Al_2O_3 の純度は、表面粗さだけでなく基板の特性を左右する大きな要因で、純度の低いアルミナ基板は、曲げ強さ、熱伝導率などの点で劣る。アルミナの粒子径を小さく整え、アルミナ基板の表面平滑性や、強度などの特性向上をはかる試みは、1960 年代後半に当時の米国のベル研究所で行われており、この頃のアルミナ基板開発の目的はアルミナを焼いたままの状態では表面が平滑な薄膜回路用セラミック基板として使えるようにすることであった。⁵⁾

薄膜アルミナ基板では、薄膜回路が通常蒸着装置などでセラミック基板上に抵抗素子や容量素子などを直接形成することで作製されるため、これらの素子の信頼性はアルミナ基板の表面粗さの影響を直接受ける。^{6,7)} そのため薄膜回路用アルミナ基板はその表面に薄いガラス層のグレーズを形成し表面を平滑にすることが行われたが、グレーズ処理によってアルミナの熱伝導率や高周波特性が損なわれるため、焼いたままで表面平滑な基板を得ることが重要であった。このような理由から薄膜回路用アルミナ基板には、焼結時のアルミナの粒成長をコントロールし異常粒成長を抑制するために MgO や Cr_2O_3 が添加される。

厚膜アルミナ基板では、アルミナ基板表面にスクリーン印刷で、導体、抵抗体、誘電体などを印刷して焼成される。通常の厚膜導体ペーストは 1~5 μm の粒径を持つ金属粉末に微量のガラス粉末を添加し、これと有機バインダ溶剤を混合したもので、焼成した導体は導体層と基板界面付近にガラス過剰層が形成され、これによって導体層の接着力が生じる。導体膜表面は金属成分が多いので十分低い導体抵抗となり、はんだ付けも可能となる。基板との密着力を作り出すガラスは、アルミナと熱膨張率が同等で軟化点が低いホウケイ酸ガラスが主に使用される。

アルミナ多層配線基板は大きく、乾式法とグリーンシート法に分けられる。乾式法は、アルミナ基板上に導体層、絶縁層を印刷、焼成してこれを繰り返すことで多層化し配線密度を高める方法である。絶縁材料としては結晶化ガラスなどが、導体材料としては Au , Ag-Pd , Ag-Pt などが使用される。近年では、配線密度の向上と低抵抗配線のために Cu 系の導体材料を用いた基板の開発も進んでいる。グリーンシート法は、アルミナ粉末と焼結助剤、有機バインダ、可塑剤、溶剤をボールミルで混合しスラリー状としたものを、ドクターブレード法でキャリアテープ上に薄く伸展して乾燥させたグリーンシートに、金型やマイクロドリルにて穴明けを行い、この中に導体ペーストを充填するとともに、配線パターンをスクリーン印刷法にて形成したものを、複数枚積層し焼成し多層の回路基板とする方法である。また、複数枚積層するかわりに乾式法と同様に導

体印刷と絶縁層印刷を交互に繰り返した後焼成し多層回路基板とする印刷多層もある。その後、焼成したアルミナ多層配線基板の導体露出部分に Ni めっきを施し、部品がはんだや銀ロウ等で接続され回路基板として使用される。

1.2 既往の研究

コンピュータなどに適用される多層配線基板においてもアルミナが主流であり以下のように研究が進められてきた。⁸⁾初期のトランジスタはガラス・エポキシのカードにはんだ付けされていたか、または簡単なプラスチックパッケージに実装されていたが、より多くの端子が要求されるにつれ、1960 年代にセラミック・パッケージ、いわゆるデュアル・イン・ライン・パッケージ(DIP)が開発された。ちょうどその頃、IBM 社は独自のセラミック・パッケージ SLT(Solid Logic Technology)と呼ばれるパッケージを実用化した。⁹⁾その構造は 12×12mm のサイズで 96%のドライ・プレス・アルミナからなり、その上に導電体や抵抗ペーストを印刷し、約 800℃で焼成され、16 本の銅のコネクタ・ピンが基板の穴に取り付けられたものである。このような DIP は、搬送、プリント基板の穴への自動挿入、定位置にはんだ付けが容易なために製造における標準品となった。セラミック DIP は、セラミック・グリーンシートかドライ・プレス・プロセスを使用して製造された。

このようなセラミック・パッケージ技術と並行して、厚膜の技術は、スクリーン印刷工程により厚膜誘電体や導電体が作り出される過程で発達してきた。多層配線セラミック技術の起源は、1950 年代後期の RCA 社に遡る。¹⁰⁾グリーンシートを作るドクター・ブレイド・プロセスに始まり、多くのメタライズした層を積層して、最終的に層と層とを内部接合する「ビア」という概念が導き出され、多層セラミック・パッケージへと発達した。やがて、この技術は 1980 年代初期に登場した IBM 社の大型コンピュータ用多層セラミック配線基板技術の基本となった。¹¹⁻¹³⁾これにより、非常に多くの LSI を短距離配線で 1 枚のセラミック配線基板に搭載することが可能となり、コンピュータの性能が飛躍的に向上した。このようなセラミック配線基板の実装構造(IBM 3081)を図 1.1 に示す。1 枚の 90mm 角のアルミナセラミック多層配線基板は 133 個までの LSI チップのための電源配線、接続配線を備えている。90mm 角基板は、電源配線、インピーダンス制御した 12000 個のチップ～パッド間の相互接続配線、コネクタを介してプリント基板と接続される 1800 本のモジュール・ピンの配線に必要な 33 層のモリブデンのメタライズ配線を施したアルミナ層で構成してある。代表的な基板は、層間接続のための 350000 個のビアと 130m の配線長を持つ。基板の厚さは約 5.5mm で、基板の中心層には 16 層の配線層がある。この配線層は X-Y のペアを組んで最大の配線効率が得られるように配置されている。ビアは 0.5mm ピッチ、直径 0.12mm で X 層と Y 層の接続に使用する。底部の層は、電力の供給や、0.5mm の内部グリッドから 1.25×2.5mm グリッドの I/O ピン設置位置に配線を行なうために使用する。特性インピーダンスは 55Ω に設計された、誘電率 9.4 の 0.15mm と 0.2mm 厚のセラミック層を組み合わせ使用している。熱処理をしたモリブデン導体のバルク抵抗率は約 10μΩ・cm である。また、LSI から発生する熱

は、LSI の背面に接触させられたピストンを伝わって、その上部の水冷ジャケットへと伝達される。この方式はTCM(Thermal Conduction Module)と呼ばれている。

コンピュータシステムの性能を決めている要素を図 1.2 に示す。¹⁴⁾コンピュータ・ハードウェアの性能は、各命令の実行時間を命令の出現頻度で重み付けをした「平均命令実行時間」で表わす。平均命令実行時間は、コンピュータが処理を遂行するマシンサイクル時間に依存し、このマシンサイクル時間を決める要因は回路速度と伝送速度で、LSI ゲートでの遅れが回路遅延であり、配線・コネクタ・ケーブル等を通過する遅れが伝送遅れである。従って、コンピュータの性能を向上させるためには LSI の高速化・高集積化と同時に、伝送速度を速くする為に、LSI を高密度に実装する技術が必要となる。

図 1.3 に LSI を搭載したセラミック配線基板の断面を示す。高速化・高集積化された LSI チップを高密度に実装する際にセラミック基板として必要な特性としては、まずは、信号が高速伝播できるように誘電率が低いことである。また、LSI チップをベアで直接、高密度にセラミック配線基板に実装した時の接続信頼性を確保するための条件は、LSI 動作時の熱によって発生する LSI チップとセラミック配線基板の熱膨張率差に基づく応力が小さくなるように、セラミック配線基板の熱膨張係数が LSI のそれに近いことである。さらに、高集積化とともに接続端子が高密度となる LSI を搭載する際に、搭載時の接続信頼性を確保するための条件は、搭載する LSI の端子パターンに対応するセラミック配線基板の配線パターンの位置が正確に一致するように、セラミック配線基板を高寸法精度化することである。

1.3 研究の目的

本研究は、従来のアルミナ配線基板に代わり上述の要求課題を満たすような、低比誘電率かつ LSI チップと適合する熱膨張係数を有するセラミック配線基板の開発及びその高寸法精度化を目的とした。なお、新規セラミック配線基板の開発に際し、歴史が長いアルミナ配線基板の長所であるプロセス安定性を受け継ぐ、すなわちアルミナ配線基板と同等のプロセスで製造出来ることも条件に加えた。

これまで述べたセラミック配線基板に要求される開発項目と目標を表 1 に示す。目標はアルミナ配線基板の特性を参考にして設定した。

セラミック配線基板内には配線が形成されており、層間の接続はスルホールに充填された導体によって行なわれる。このとき電気信号の伝搬遅れ t_d は、誘電率 ϵ_r 、配線長 L 、光速 C により次式のように表わされる。

$$t_d \propto \sqrt{\epsilon_r} \cdot L / C$$

すなわち伝搬遅れを軽減するには、セラミック材料の誘電率は小さいほど、また配線長さが短いほど信号の伝搬遅延時間は小さくなる。一方、現在のセラミック配線基板に使用されているアルミナ系材料は誘電率 9.5 前後であるが、信号伝搬の一層の高速化のためには、誘電率が出来る限

り小さい材料を開発する必要がある、アルミナ系セラミック配線基板に比べ 20% 以上の高速化を実現するために誘電率の目標を 6 以下とした。

材料の熱膨張係数は LSI チップの熱膨張係数 ($3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) に近いものが良い。LSI チップはセラミック配線基板に直接搭載されるため、セラミック配線基板の熱膨張係数と LSI チップのそれとの差が大きいと、接続部の信頼性に影響を与えるからである。そこで熱膨張係数の目標は $3 \sim 5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とした。

セラミック配線基板には入出力用ピンの接続、LSI チップの搭載など部品が接続されるが、基板はこれらの接続に耐える強度を持つことが必要である。予備実験から、強度が 100MPa 以下では、ピン接続時にセラミックスが破断することが判明したため、セラミックスの強度は 150MPa とした。

また寸法精度については、入出力用ピンの接続あるいは LSI チップのはんだ接続を行う時に、焼結後のセラミック配線基板の表裏面に形成されたパターンの寸法が設計範囲内となること、すなわち焼結後の寸法精度が設計許容誤差範囲内でなければならない。この寸法精度については、パターンが微細になればなるほど、また基板寸法が大きくなればなるほど、より高い寸法精度が要求される。また、将来の LSI の高集積化に対応するためには、微細配線と同時に LSI 搭載時の接続信頼性を確保するために、より高い寸法精度と平坦性を達成する必要がある。寸法精度の目標は、セラミック配線基板寸法を $125\text{mm} \square$ とした時にパターン位置精度が $\pm 50\mu\text{m}$ 以内となるよう $\pm 0.4\%$ とした。なお、この寸法精度とセラミック配線基板の特性との関係、およびセラミック配線基板の焼結過程モデルを参考図に示した。

1.4 研究の概要

以下に本研究の概要を述べる。なお、各章の相関は図 1.5 に示す通りである。

LSI の高密度搭載によるコンピュータの性能向上を目的としたセラミック配線基板について、アルミナ配線基板と同様のプロセスで作製可能な、低比誘電率かつ LSI チップと適合した熱膨張率を有し、しかも寸法のばらつきが高度に押さえられたセラミック基板材料及びその製造プロセスの開発が望まれている。高寸法精度化に対する従来の方法は、焼成収縮率に影響を及ぼす因子、例えば使用するセラミック粉末の粒度分布、凝集状態及び純度等の厳密な管理、また焼結温度及び雰囲気等の焼成プロセスの厳密なコントロールが主体であった。これに対し本研究は、ムライト系セラミック材料を開発し、従来の原料粉末及びプロセスの管理に加え、焼成プロセスが変動しても同一の収縮率となるようなセラミック材料組成を決定することで、高性能化するとともに本質的な高寸法精度化を達成する方法について行った。具体的には、従来では焼結後の寸法評価のみで材料組成を決定してきたため寸法精度の向上に限界があった。本研究では、焼成プロセス中での焼成収縮挙動を明確にするための専用電気炉を設計製作して焼成時の収縮挙動を直接観察することによって、始めてセラミック材料組成と収縮挙動及び微構造との関係が明らかとなり高寸法精度を達成した。また同様に、焼成プロセス中での配線基板の反りを直接観察することによ

って、始めてセラミック配線基板の反りのメカニズムが解明出来た。以上述べた高寸法精度化の観点からセラミック材料及び導体材料の検討を行い、ムライトと高 SiO_2 含有ガラス相から成るムライトセラミックス及びW導体材料で構成されたムライトセラミック配線基板を開発し、高速演算用コンピュータのセラミック配線基板に適用した。

本論文は、7章からなり、以下に各章の概要を述べる。

第1章「緒言」では、セラミック基板がコンピュータ用の配線基板として使用されてきた経緯を概観しセラミック配線基板を高速演算用コンピュータに使用するための要求課題が、低比誘電率と Si と同等の熱膨張係数を有するセラミック基板材料の開発、及びセラミック配線基板の高寸法精度化であることを概説し、本研究の意義と目的について述べた。

第2章「ムライト系材料の選択と高寸法精度化の検討方法」では、セラミックス本来の物性である比誘電率、熱膨張係数、抗折強度等の項目から目的とするセラミック基板材料としてムライトと焼結助剤からなるムライト系セラミックスが最適であると結論し、一方、焼成温度ばらつきの許容範囲内で同一の焼結収縮率を持つようにすることが高寸法精度化につながることを示した。この焼成時の温度ばらつきの程度は焼成中のセラミック基板の温度分布のシミュレーションを行うことで推定するとともに、セラミック配線基板をセラミックスと導体金属の複合体と考えた時に発生する応力の程度についてシミュレーションを行い、セラミック配線基板材料に対する開発指針を明らかにした。

第3章「焼成収縮率安定性に及ぼすセラミック組成の影響」では、焼結寸法の高精度化の観点から、ムライトセラミック組成の最適化の手法について述べた。焼結寸法精度は焼成条件と密接な関係があり、高い寸法精度のセラミック配線基板を得るためには、焼成時の収縮挙動及び結晶粒子、粒界、気孔等セラミック微構造と焼成条件との関係を明確にし、焼成プロセス中で安定した収縮挙動及び微構造が達成出来るセラミック組成を選定することが必要であることを明らかにした。この焼成時の収縮挙動の安定性の観点からムライトと焼結助剤の量比及び焼結成助剤組成についての検討を進め、ムライト粒子と Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 系焼結助剤から成るムライトセラミックスを開発した。

第4章「導体材料とセラミック材料との焼成収縮の整合」では、前章で開発したムライトセラミック材料と同時焼結させて、高い寸法精度のセラミック配線基板を得るための配線導体材料の開発について述べた。セラミック配線基板の反り発生機構の解明から、配線導体材料に求める焼結特性を明らかにした。すなわち、導体材料の収縮率がセラミック材料のそれに近いだけでなく焼結収縮挙動もセラミック材料に近いこと、さらにはセラミック材料の焼結過程で発生する液相成分の配線導体側への浸透も考慮することが必要であることを明らかにした。このような観点から、WとMoについて焼成収縮挙動及び液相との濡れ性について検討し、ムライトセラミック材料と焼成収縮が整合したW配線導体材料を開発した。

第5章「ムライトセラミック配線基板の焼成条件の最適化」では、焼成条件とムライトセラミック配線基板の諸特性及び微構造の関係について述べた。第3章で決定したムライトセラミック

スのガラス相は SiO_2 割合が 90wt% と高いため焼成プロセスでガラス相からクリストバライト結晶が析出し易いが、焼成プロセスの冷却速度を制御すること及び再加熱プロセスでの許容温度範囲を明確にすることで析出が抑制できることを明らかにした。また、ムライトセラミック配線基板の寸法精度及び微構造と焼成条件との関係を調べ、焼成温度や雰囲気等が変動しても目標とする高寸法精度なムライトセラミック配線基板が得られることを確認した。

第6章「セラミック粉末粒度に依存した収縮率変動の制御」では、焼成収縮率はセラミック粉末の粒度に依存するため、粒度管理が徹底できれば焼結収縮率の管理が可能になると考えられるが、実際は現在の粉末製造技術ではこれを達成出来ないことを示し、焼結前（積層体）密度を調整することによって焼結収縮率の微調節が可能となり、粒度ばらつきを持つセラミック粉末に対しても高寸法精度のセラミック配線基板が得られることを明らかにした。

第7章「結言」では、各章に関するまとめを行い総合的な結論と、今後の課題について述べた。

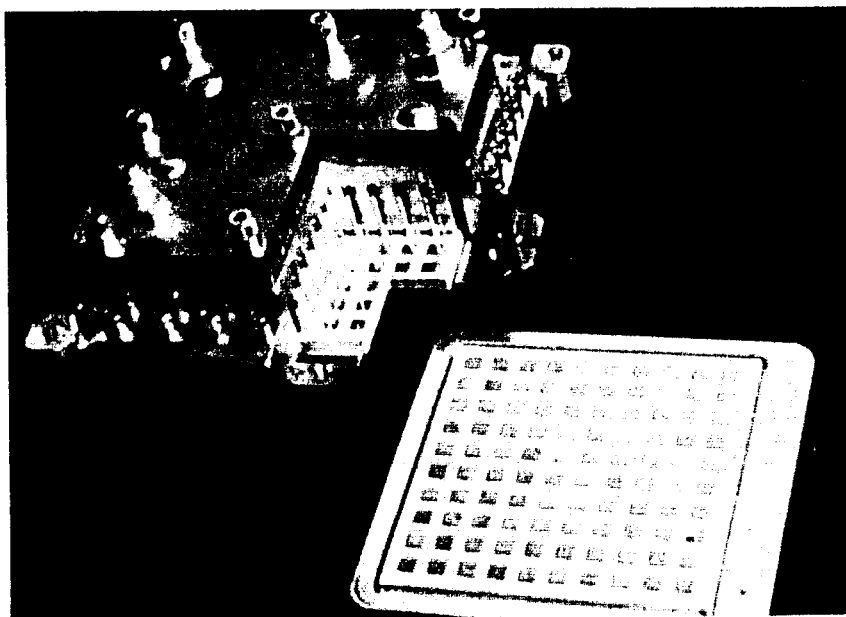
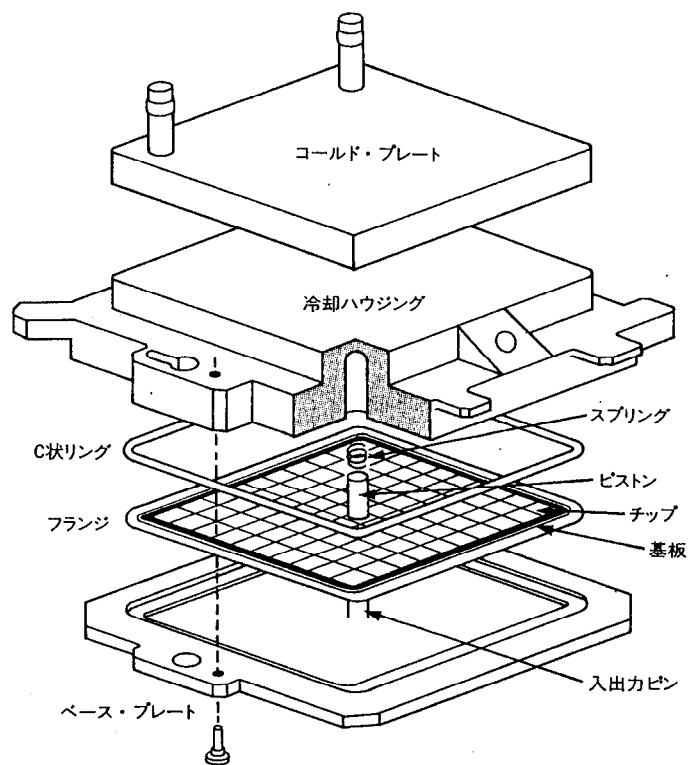


図1.1 コンピュータ用アルミナ配線基板の実装構造 (IBM 3081)

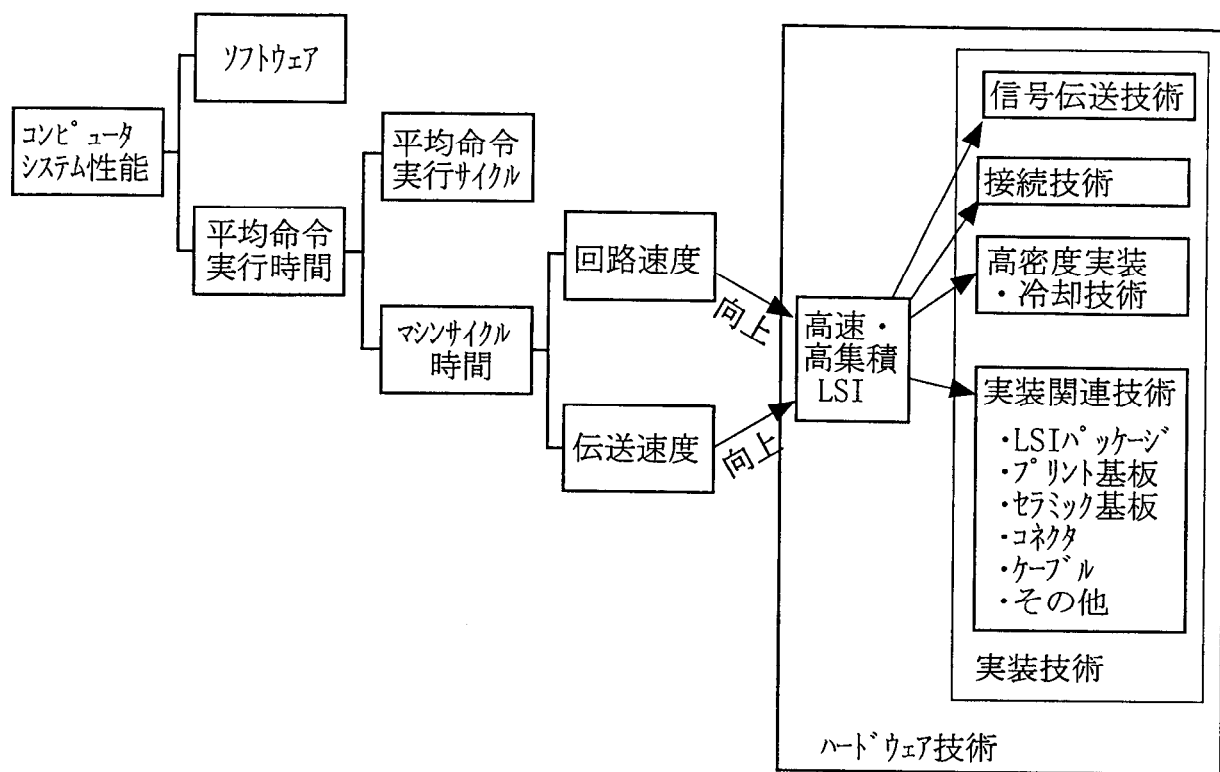


図1.2 コンピュータのハードウェア技術とセラミック配線基板の位置付け

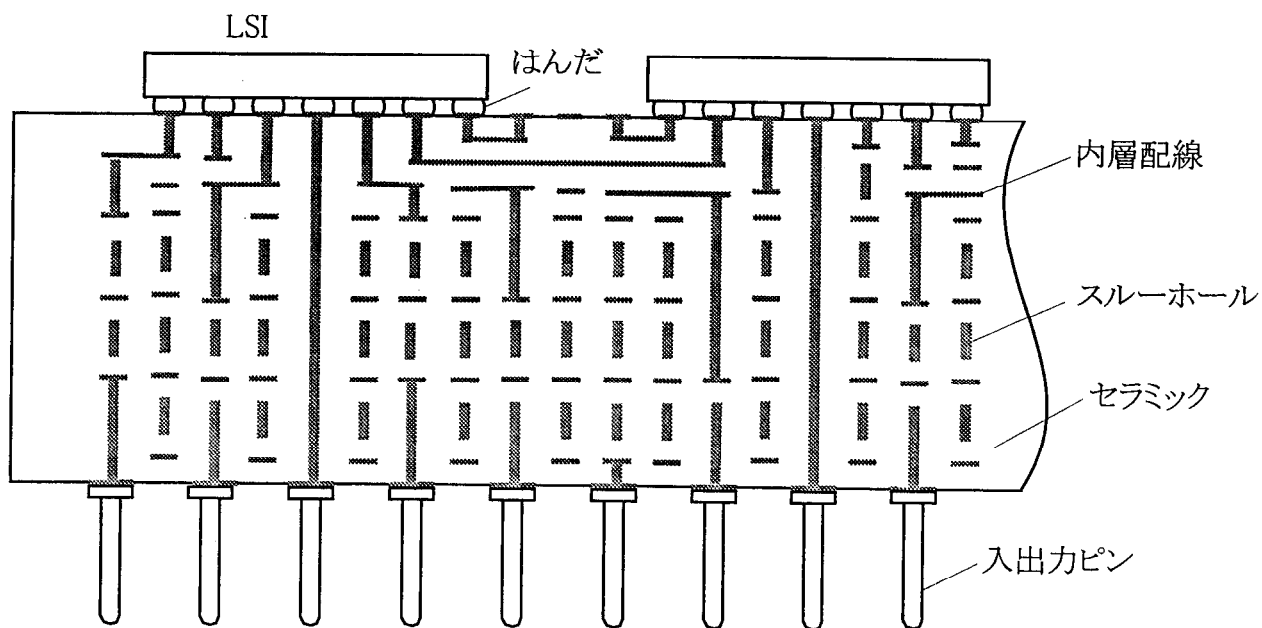


図1.3 セラミック多層配線基板の断面模式図

表1.1 コンピュータ用セラミック配線基板の開発目標

項 目	アルミナ配線基板	目 標
比誘電率	9 (at 1MHz)	≤ 6
熱膨張率	$7.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$3 \sim 5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
抗折強度	$\geq 200 \text{ MPa}$	$\geq 150 \text{ MPa}$
寸法精度	$\pm 0.8\%$	$\leq \pm 0.4\%$
配線抵抗	$\leq 0.5 \text{ } \Omega/\text{cm}$	$\leq 0.5 \text{ } \Omega/\text{cm}$

(LSIの熱膨張率： $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

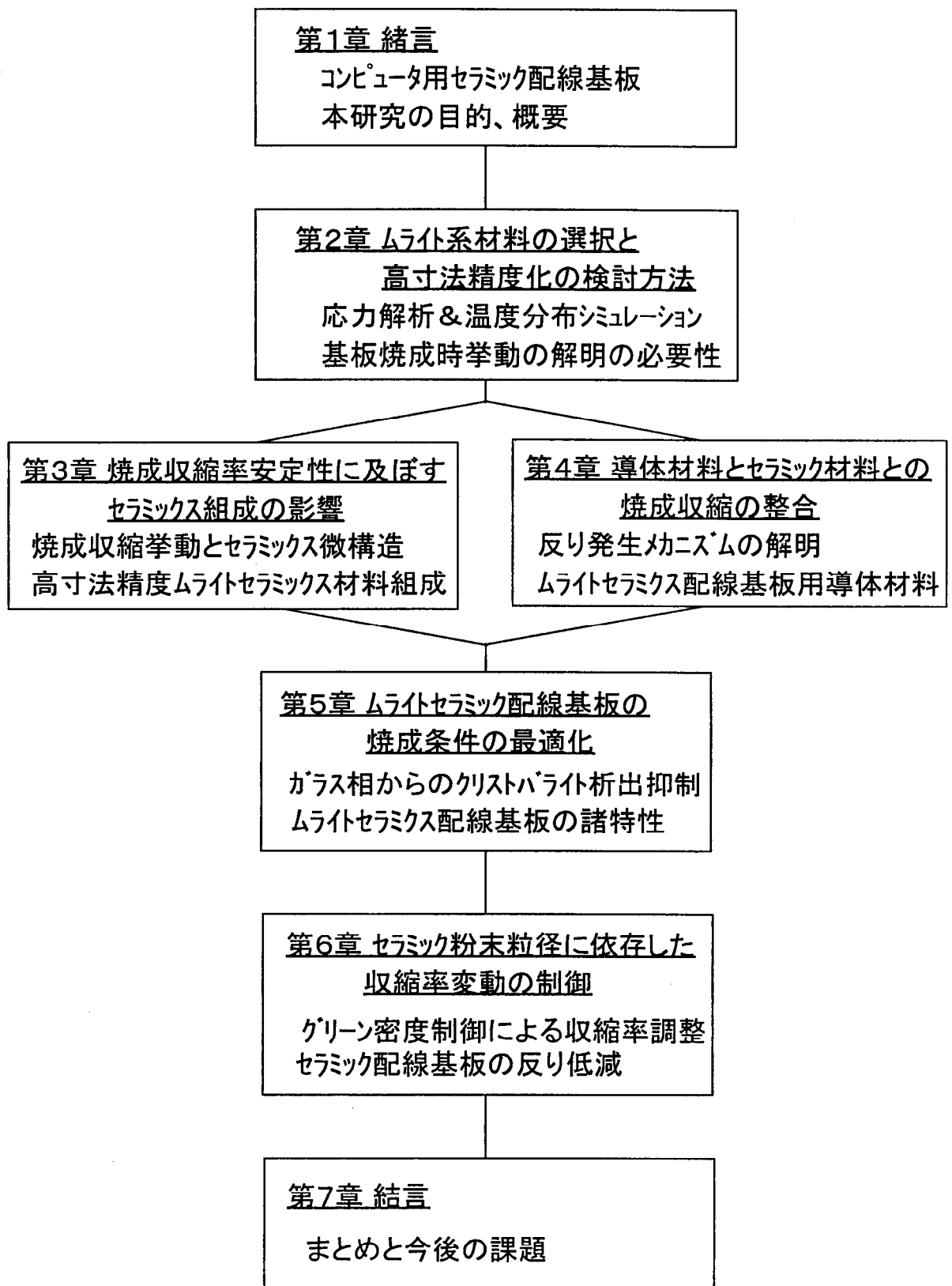
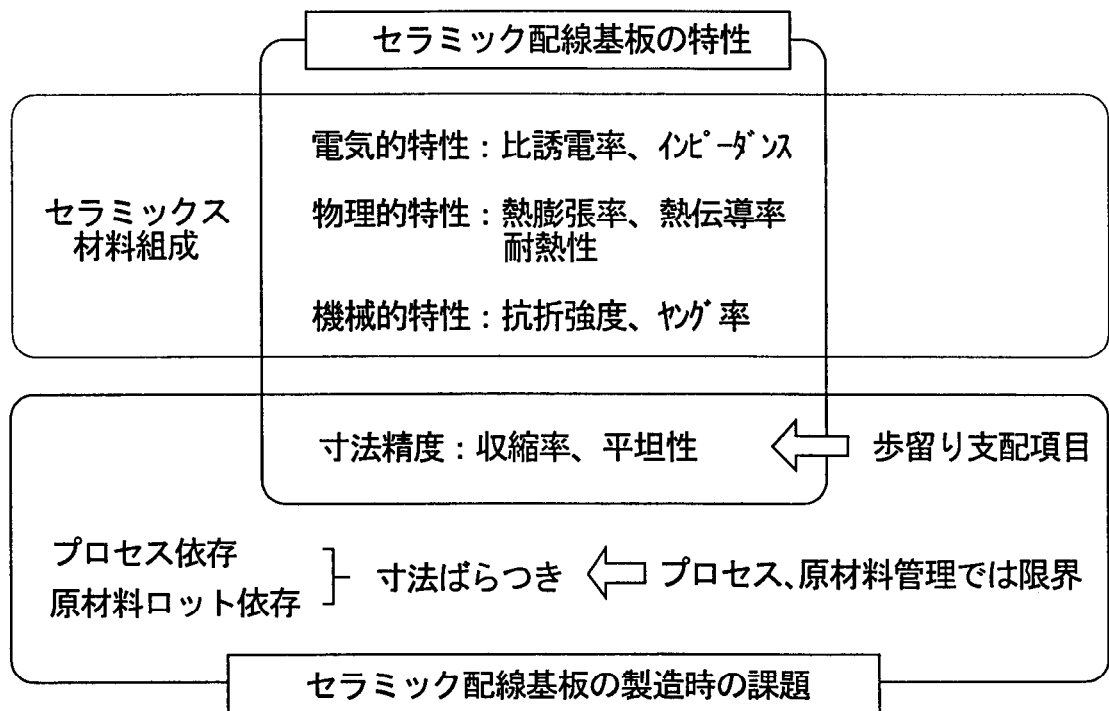
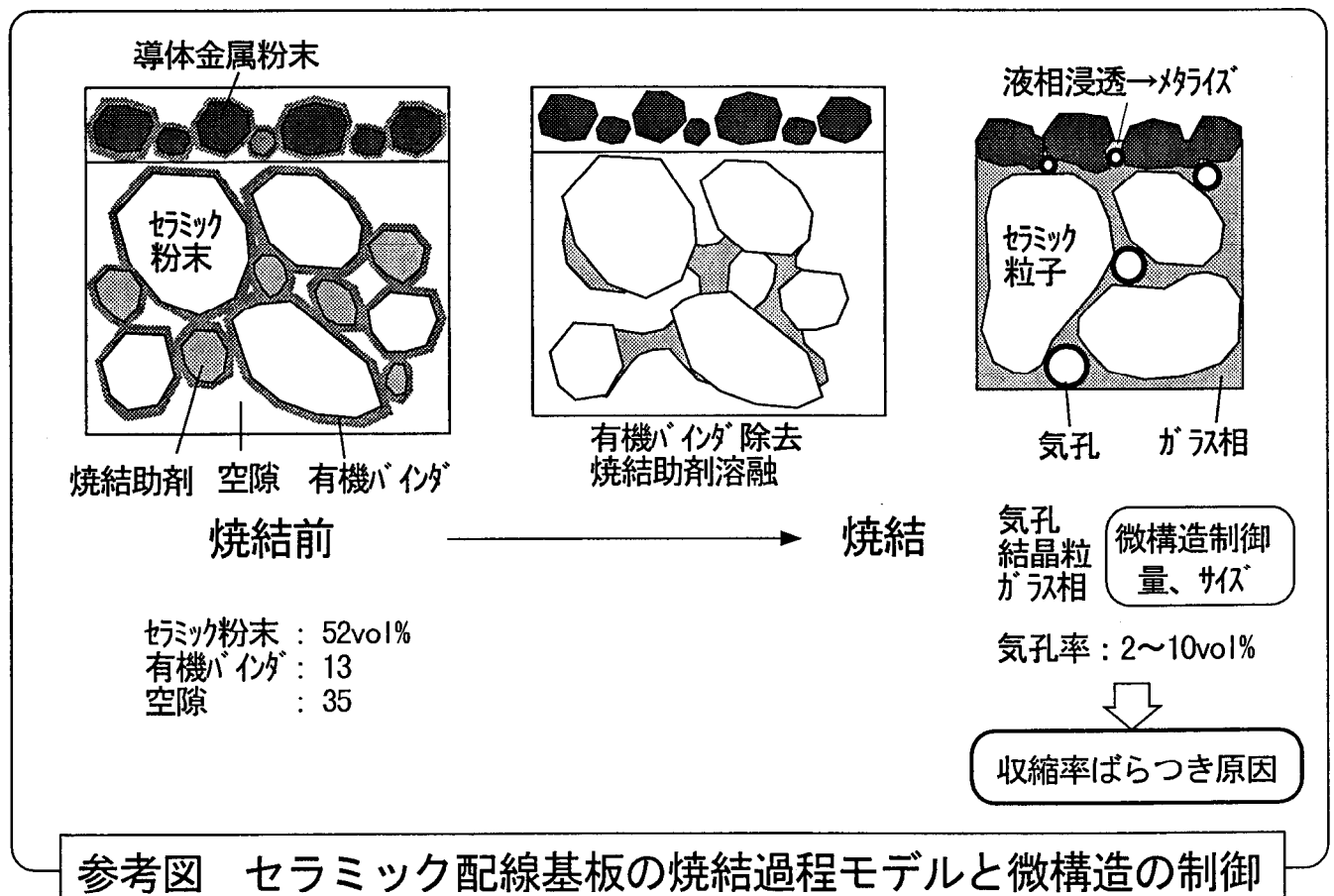


図1.4 各章の相関



参考図 セラミック配線基板の特性と製造時の課題



第2章 ムライト系材料の選択と高寸法精度化の検討方法

2.1 ムライト系材料の選択

図 2.1 に各種セラミック材料の誘電率と熱膨張係数及び導体材料の熱膨張係数を示す。誘電率 6 以下、熱膨張係数 $3\sim 5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の目標範囲に近い材料として、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)、コージエライト ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) などのケイ酸アルミニウム系セラミックスがある。また誘電率が小さいものには非晶質シリカ (SiO_2) がある。このようなセラミック材料と導体材料を組み合わせた新規基板材料を開発するための方針を以下に述べる。

始めに、熱膨張係数が Si と近いセラミック配線基板を開発する場合、セラミック材料と同様に導体材料の熱膨張率が Si に近いことが必要である。なぜなら、セラミック配線基板はセラミックスと導体金属の複合体で、両者の熱膨張率差が大きいほど熱膨張率差に基づく応力が大きくなりセラミック配線基板としての強度が低下するだけでなくクラック発生の原因になる。この点については 2.4 で詳述する。熱膨張率が $3\sim 5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ のセラミックスとマッチングがとれる導体材料として、W または Mo がある。これらは、アルミナ系セラミック材料と組み合わせた配線基板に採用されており、その焼成温度は 1600°C 付近である。焼成温度を 1600°C 付近とするためには、セラミックスの融点は少なくとも 1700°C 以上であることが必要である。アルミナ(融点： 2020°C)以外でそのようなセラミックスとしてはムライト： 1850°C 、シリカ： 1703°C 、スピネル： 2135°C がある。これらのなかで、シリカは誘電率が小さいが 1500°C 以上で熱処理すると軟化または相転移を起こし 1600°C 付近で焼成する配線基板の主材料とはならない。一方スピネルは熱膨張率が $9\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と大きい。そこで 1600°C 以上の高温で、しかも誘電率、熱膨張係数が目標範囲に近いムライトがセラミック材料として有望である。しかし、ムライトは単独では 1600°C 付近で焼成しても緻密な焼結体は得られないので、ムライトを主原料として高温軟化ガラスとの複合化により配線基板に適した新材料が開発できると考えられる。たとえば、一般的なアルミナ配線基板の場合、アルミナセラミックスと W 導体との接着をガラス相で行う方法がとられる。¹⁾ ガラス成分としては、焼成時にアルミナと W 導体に融液として浸透できるよう 1500°C 以下の融点のガラスが用いられる。ムライト系セラミックスに関しても同様に、このようなガラス成分としてコージエライトに近い組成の焼結助剤との組み合わせの材料系が考えられる。すなわち、コージエライトは融点が 1450°C 付近で焼結助剤となると同時に、その熱膨張率も $2\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、また比誘電率は 6 以下で目的とするムライト系セラミックスの特性として、ムライトよりもさらに低熱膨張率化及び低比誘電率化に出来るものと考えられる。そこで、低比誘電率、Si と熱膨張率が整合した新規セラミック材料として、ムライトとコージエライトを組み合わせるムライト系材料を選択し以下検討を進めた。なお、焼結助剤の最適化の際には、低比誘電率かつ低熱膨張率であるシリカを組み合わせることとした。

以上まとめると、本研究では、低比誘電率かつ Si と熱膨張率が整合した新規セラミック材料としてムライト系材料を選択し、これと W または Mo を配線導体とするムライトセラミック配線

基板の開発と、このムライトセラミック配線基板の高寸法精度化についての検討を行うこととした。

2.2 高寸法精度化の検討方法

高寸法精度化に対する従来の方法は、焼成収縮率に影響を及ぼす因子、例えば使用するセラミック粉末の粒度分布、凝集状態及び純度等の厳密な管理、また焼結温度及び雰囲気等の焼成プロセスの厳密なコントロールが主体であった。これに対し本研究は、ムライト系セラミック材料を開発し、従来の原料粉末及びプロセスの管理に加え、焼成プロセスが変動しても同一の収縮率となるようなムライトセラミック材料組成を決定することで、高性能化するとともに本質的な高寸法精度化を達成する方法について行うこととした。具体的には、従来では焼結後の寸法評価のみで材料組成を決定してきたため寸法精度の向上に限界があり、たとえばアルミナ配線基板の寸法精度としては通常 $\pm 0.8\%$ 程度である。ここで、アルミナ配線基板の寸法精度がばらつく要因としては、電気炉の温度分布及びプログラム追従性があげられる。温度分布としては、電気炉内に温度分布がありこの温度分布に応じてアルミナ配線基板の焼結温度が異なり、その結果として収縮率がばらつくものと考えられる。また、プログラム追従性としては、プログラムが焼結温度となってから電気炉内の位置によって焼結温度に達するのに要する時間が異なり、その結果として電気炉内の位置によって焼結温度での保持時間が異なり収縮率がばらつくものと考えられる。従って、電気炉の温度分布及び追従性を向上させることも高寸法精度化につながるものと考えられる。しかし、同時に多数のセラミック配線基板を焼成する生産性という観点からは電気炉にある程度の温度分布は発生するということを前提に、高寸法精度化を検討する必要がある。すなわち、セラミック材料の組成を決定する際に、ある程度の焼結温度ばらつきに対しても同一の収縮率となるようなセラミック材料とすれば、本質的にセラミック配線基板が高寸法精度となるはずである。そのためには、焼成時の収縮挙動及び結晶粒子、粒界、気孔等セラミック微構造と焼成条件との関係を明確にし、焼成プロセス中で安定した収縮挙動及び微構造が達成出来るムライトセラミック組成を選定することが必要である。同様に導体材料についても、ムライトセラミック材料と同時焼結させて、高い寸法精度のムライトセラミック配線基板を得るためには、単に導体材料の収縮率がムライトセラミック材料のそれに近いだけでなく焼結収縮挙動もムライトセラミック材料に近いことが必要であると考えられる。以上述べたように高寸法精度化の考え方は、ムライトセラミック配線基板のムライトセラミック材料そのものを高寸法精度化したうえで、従来と同様に、焼結温度及び雰囲気等の焼成プロセスの厳密なコントロールを行うこととした。また、焼成収縮率はセラミック粉末の粒度に依存するため、粒度管理が徹底できれば焼結収縮率の管理が可能になると考えられるが、実際は現在の粉末製造技術ではこれを達成出来ていないのが現状である。すなわち、ムライトセラミック配線基板の高寸法精度化を達成するためには、粉末粒度変動に対しても焼結収縮率の制御が可能となるようなプロセスを確立することが必要と考えられるので、この点についても検討を行うものとした。

以上述べた高寸法精度化の検討方法をまとめると図 2.2 となる。セラミック材料組成及び同時焼成用の導体材料組成を決定する際には、これらの焼成時の収縮挙動観察が必須となる。開発を行うムライトセラミック配線基板の焼結温度は約 1600℃、焼成雰囲気は N_2 、 H_2 及び H_2O の混合雰囲気であることから、容易に電気炉内の基板について収縮挙動を観察することが出来ない。そこで本研究では、焼成プロセス中での焼成収縮挙動を明確にするための専用電気炉を設計製作して焼成時の収縮挙動を直接観察することとした。設計製作した電気炉を図 2.3 に示す。電気炉には石英製の覗き窓が取り付けられ、この石英製窓を通して電気炉内のサンプルの写真撮影を行うことで電気炉内のサンプルが直接観察出来る。

なお、上述した必然的に発生するであろう焼成時の温度ばらつきの程度を設定するにあたり、焼成中のセラミック基板の温度分布のシミュレーションを行うことで推定することとした。この温度分布シミュレーションについては 2.3 で詳述する。また、セラミック配線基板をセラミックスと導体金属の複合体と考えた時に発生する応力の程度について応力解析を行うことで、LSI チップの高集積化に伴うセラミック配線基板の配線微細化に対応するためのセラミック配線基板の材料開発及びセラミック配線基板の構造に対する指針を明らかにすることとした。この応力解析については 2.4 で詳述する。

以下、温度分布シミュレーション及び応力解析の結果について述べる。

2.3 基板焼成時の温度分布シミュレーション

2.3.1 緒言

2.2 で、同時に多数のムライトセラミック配線基板を焼成する生産性という観点から、電気炉にある程度の温度分布は発生するということを前提に、焼結温度ばらつきに対しても同一の収縮率となるようなムライトセラミック材料を決定し高寸法精度化を計る必要があることを述べた。電気炉でムライトセラミック配線基板を焼結する時の温度分布を把握する方法として、熱電対を用いる方法が考えられるが、測定個所を増やしそうと多数の熱電対を使用した場合には、発熱体からの輻射熱を遮るまた挿入した熱電対から熱が逃げる、あるいは熱電対を入れることによって雰囲気の流れが変わりその結果として温度分布に影響を与えるなどで正確な温度分布の測定が困難である。このことは、測定温度が高温になればなるほど、また雰囲気が特殊になればなるほど温度測定の困難さが増す。このような点から温度分布シミュレーションが有効と考えられ、被熱処理物の温度分布の解析に関して半導体ウェハの熱処理時の温度分布についての報告があるが、セラミックスの焼成に関する報告はほとんどない。^{1,2)} そこで高寸法精度化が要求されるムライトセラミック配線基板について、焼結する際の基板面内の温度分布シミュレーションを行い、基板面内の温度分布がどの程度であるのかを把握するとともに、温度分布と発熱体配置、遮熱板の挿入、台板の材質及び台板間隔等との関係を調べ、基板面内の温度を均一化するための指針を得ることとした。

2.3.2 実験方法

解析に用いた電気炉の炉体構造： シミュレーションした縦型電気炉の基本構造を図 2.4 に示す。周囲が水冷された炉体の内側面及び上部に金属製の断熱板があり、この側面断熱板の内側にヒータが取り付けられ、このヒータは上、中、下の 3 ゾーンに分割されて制御される。ヒータの内側には金属製のインナーカバーが炉床に設置されそのインナーカバーの内部の空間に、焼成されるセラミック基板を炉床に立てた 4 本の柱で支えられた台板の上に置くと同時にその台板の 4 隅にセラミック製の小型ブロック（スペーサ）を立てて天板を載せる。複数のセラミック基板を同時に焼成する場合には台板の上にさらに 4 本のスペーサを立てて台板とセラミック基板を積み上げる。本シミュレーションでは、基板を 3 枚焼結する場合について解析を行なった。本解析では、上記の炉体基本構造のほかにより均熱化をはかる方法を検討するために、天井ヒータ、遮蔽板、台板の材質及び台板間隔の影響について検討した。

解析条件： 温度分布解析の対象は 1600℃で焼成する際のムライトセラミック基板（30cm 角）である。本シミュレーションでは、熱伝導と輻射伝熱が混合している系の温度分布の解析で用いられるネットワーク法で計算した。^{2,3)} 計算には図 2.4 の炉体基本構造をもとに図 2.5 に示すように要素分割を行なった。境界条件としては、冷却水に接するところは 40℃、外気と接している部分では 30℃とした。輻射伝熱については、ヒータの内部の空間内にある要素については全要素間の輻射伝熱を、それ以外の空間では対立する最近接要素からの輻射のみを考慮した。また、解析では発熱体配置、遮蔽板の挿入、台板の材質及び台板間隔と温度分布との関係を調べるために、雰囲気ガスの影響がない真空中とした。本シミュレーションに用いた各材料の物性値を表 2.1 に示す。^{4~9)}

2.3.3 実験結果及び考察

(1) 炉体基本構造での定常状態の温度分布

基本構造での温度分布は、初期状態としてヒータ及びインナーカバーの内部に初期温度 1600℃と各ヒータに一定の発熱量を与えて定常状態となった時の温度分布を調べた。図 2.6 に定常状態となった時の基板の温度分布を示す。

(a)温度分布： 図 2.6(a)は台板にモリブデンを用いた場合の温度分布で、基板の温度は設置位置によって異なり、上部ほど温度が高く基板中央の温度で上段と下段の温度差は約 18℃となる。また基板温度の面内分布では、周辺の温度が中心よりも高くその差は 1.5~7℃で下段の基板ほどこの差は大きくなる傾向がある。

(b)台板の熱伝導率の影響： 図 2.6(b)に台板の材質をモリブデンからモリブデンより熱伝導率が小さいアルミナに変更した場合を示す。温度分布の傾向は(a)と同様であるが基板内の温度分布が大きくなると同時に、基板上下方向での温度分布も大きくなる。

(c)基板枚数の影響： 温度分布は(a)の場合の上段よりも下段に近く、温度差は(a)の上段より大きくなる。

(d)ヒータ発熱量の影響： 図 2.6 (d)に下ゾーンのヒータ温度が約 10℃上昇した場合の温度分布を示す。基板周辺温度は(a)と比較し約 4℃上昇し、基板面内の温度分布は約 0.3℃ほど大きくな

るが、基板上下間の温度分布は(a)と比較し0.2℃ほど小さくなる。

(2) 天井ヒータ及び遮蔽板

炉内の温度分布の均熱性をはかる方法として、基本構造に天井ヒータと遮蔽板を設置したときの状態を計算した。図 2.7 に定常状態となった時の基板の温度分布を示す。

(a)天井ヒータ：図 2.7 (a)に炉体基本構造に基板面内の温度分布を小さくする効果が考えられる天井ヒータを設置した場合の温度分布を示す。計算は上、中ゾーンのヒータの発熱を0とし、天井ヒータと下ゾーンヒータだけで加熱する場合について行なった。基板面内の温度差は0.9～5.3℃となり(1)の(a)の場合よりも小さくなるが、基板上下の温度差はほぼ同じである。

(b)蓄熱遮蔽板：図 2.7 (b)に蓄熱用の遮蔽板として2mm厚のモリブデン板を2枚下段の台板と炉床との間に挿入した場合の温度分布を示す。基板温度は(1)の(a)よりも全体的に10～20℃高くなる。基板面内の温度分布については遮蔽板を挿入することで小さくなり、下段ほどその効果は大きい。また、基板上下間の温度差も10℃と小さくなる。なお、遮蔽板の挿入枚数を2枚から4枚としても温度分布に差はなかった。

(3) 昇温時の温度分布

(1)と同様に初期温度を600℃としてヒータに一定の発熱量を与え温度分布が一定に達した後、ヒータの発熱量を大きくし、基板温度が1600℃付近での昇温速度が30～100℃/時となるようにした時の基板の温度分布を調べた。図 2.8 (a)に約100℃で昇温した時の基板面内の温度分布を示す。(1)(a)の定常状態と比べ、中段の基板の温度が最も低く、温度ばらつきは基板面内で42～61℃、基板中央の温度差は上中下間で35℃と大きくなる。この基板面内の温度差は図 2.8 (b)に示すように昇温速度を下げるに従い小さくなる。

(4) 台板間隔と温度分布

(1)から(3)の計算ではすべて基板周囲温度が基板中央温度より高いという結果であった。この原因として基板上部とその上の台板との間隔を2cm一定としていることで、ヒータからの輻射熱が基板中央まで達しないためと推定される。そこで、この間隔を4及び6cmとした時の温度分布を計算した。結果を図 2.9 に示す。間隔を4cmに広げると上段の基板では中央の温度が周辺より高くなり、中段の基板も中央と周囲の差が小さくなる。間隔を6cmと大きくすると、中段の基板でも中央と周囲の温度が逆転する。すなわち、基板上部の間隔を広げることで基板中央部に達する輻射熱が多くなり周囲より温度が高くなる。このことから、適当な台板間隔にすることで基板面内の温度分布を均一にできると考えられる。

2.3.4 結言

縦型電気炉で大型セラミック基板を焼成する時の温度分布を熱伝導と輻射伝熱からシミュレーションした結果を以下にまとめる。

定常状態では基板面内温度分布よりも基板上下間の温度差のほうが大きくなる、またヒータ発熱ばらつきによる温度分布の変動は小さい。温度分布を均一化するためには、熱伝導率の大きい材質の台板を用いる、熱の遮蔽板を挿入する、基板とその上の台板との間隔を最適化することが

効果的である。なお、本シミュレーションで用いた手法は、3次元の炉体を2次元で近似していること及び炉内の雰囲気ガス流れの影響を考慮していない点はあるが、実際に設計しようとしている電気炉での温度分布を把握する際に十分に有用な知見が得られる方法であると考えられる。

(ムライトセラミック配線基板への適用)

以上のシミュレーション結果について、ムライトセラミック配線基板への適用を以下に述べる。2.3.3(1)の結果から、電気炉で焼成する際の温度分布としては、基板間及び基板内を含め約20℃と設定することとした。すなわち、所定の焼結温度に対し±10℃の範囲内で温度がばらついていても同一の収縮率となるようなムライトセラミック材料を開発することとした。また、熱伝導率の良いモリブデン台板を使用する、さらに台板間隔を大きくとることで、均熱化をはかることが出来ると考えられる。

2.4 配線微細化に関するセラミック配線基板の応力解析

2.4.1 緒言

コンピュータの性能向上を目的として、LSIは高性能化・高集積化されると同時にその端子密度が上昇していくと予想されており、このようなLSIを搭載するためのセラミック配線基板にも従来以上の微細な配線及び配線密度の向上が要求されるようになってきた。ところでセラミック配線基板は、絶縁材料であるセラミックスと導体材料である金属材料との複合材料であることから、焼結によってセラミックスと導体材料が一体化した後室温まで冷却される際に、各々の材料物性の違いに基づいた残留応力を持つている。したがって、配線の高密度化に伴ってセラミックスに対する導体金属の割合が増加するにつれ、両者の材料物性の差が顕在化し焼成後のセラミック配線基板にクラックが発生するという問題が生じるようになってきた。すなわち、配線密度の増大によって必然的にこの残留応力も増大し、基板構成材料の強度を越えるとクラックが発生すると考えられる。このような配線基板のクラックに関する報告としては、プリント配線基板についてはスルーホール部分についての応力解析の報告があるが、セラミック配線基板についてはクラック発生に関する報告はあるが応力解析の報告はほとんどない。^{10~14)}

本解析では、アルミナセラミック配線基板について、セラミックスに対する導体材料の割合が最も大きなLSIチップを搭載接続する基板表面のスルーホール部分を対象とした。解析により、配線基板を構成する材料の物性及びスルーホール部のスルーホール径とピッチと発生応力の関係について、応力解析とともに実験を行なうことによって明確にし、より高い配線密度のセラミック配線基板を開発する際に必要な材料開発及び基板構造の指針を得ることを目的としている。

2.4.2 実験方法

試料： 実験には、配線導体材料にW（タングステン）を用いたグリーンシート法で作製するアルミナ多層配線基板を用いた。絶縁材料となるアルミナセラミックスの出発原料は、アルミナ粉末90wt%と17wt% Al_2O_3 -21wt%MgO-63wt% SiO_2 組成(融点≒1350℃)の焼結助剤10wt%である。焼結助剤は焼結過程で液相を形成しアルミナの焼結を促進するとともに、配線導体部に浸透しセラミ

ックスと導体金属を接着するガラス相となる。¹⁵⁾ アルミナ原料粉末は平均粒子径 $4\mu\text{m}$ と $0.5\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を重量比で 72:28 で混合したものを、また W 導体材料は平均粒子径 $2\mu\text{m}$ と $0.5\mu\text{m}$ の W 粉末を重量比で 80:20 で混合したものをを用いた。焼結は、有機バインダ除去と導体材料の酸化抑止のため N_2 、 H_2 、 H_2O の混合雰囲気中 1600°C 、1 時間で行ない、冷却時の雰囲気は N_2 、 H_2 混合雰囲気とした。

材料物性の測定： 基板を構成するアルミナセラミックス及び W 導体材料の熱膨張率は、熱膨張測定装置（真空理工社製 DL-1500）で Ar 中昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。導体材料は、W 金属粉末 100%の圧粉体以外に、焼結工程でセラミック側から導体側に浸透するガラス相の体積割合を導体部の微構造から求め、これと同量のガラス成分を W 粉末に添加して焼結した試料についても同様に熱膨張率を測定した。アルミナセラミックス ($2\times 6\times 60\text{mm}$) の応力-歪曲線は材料試験機（インストロン社製；万能材料試験機）で引張り速度： $1\text{mm}/\text{min}$ で、同様に W 導体材料 ($4\times 4\times 6\text{mm}$) の応力-歪曲線は圧縮速度： $0.1\text{mm}/\text{min}$ で測定した。アルミナセラミックスのヤング率及びポアソン比は、試料表面に貼付けた歪ゲージの変位から求めた。また、導体材料のヤング率は応力-歪曲線から求めた。

応力解析： 応力解析は、図 2.10 に示す基板表面近傍のスルーホール部について行なった。また、基板構成材料の応力-歪曲線の測定結果からアルミナセラミックスは破壊するまで弾性変形をする、一方導体材料はアルミナセラミックスが破壊する変形量以上までは弾性変形をすること、及びクラックはセラミックス側に発生することから、クラック発生まで基板は弾性変形をすると近似し、2 次元の応力解析は組み合わせ円筒モデルでの平面応力式で、また 3 次元の応力解析は有限要素法で行なった。¹⁶⁾ なお、応力解析で入力する熱膨張率、ヤング率、ポアソン比については本来温度依存があるが、本解析では一定値として応力解析を行ない、応力の絶対値を厳密に求めるのではなく相対的に、スルーホール界面に発生する応力と配線基板を構成する材料の物性値、及び配線基板構造との関係を把握することとした。

2.4.3 実験結果及び考察

(1) 応力発生機構

アルミナセラミック配線基板のスルーホール部に発生する応力の原因は、セラミックス部とスルーホール内導体の熱膨張率差によると考えられる。セラミック配線基板の焼結工程における昇温過程では、焼結助剤の熔融による液相成分によって基板自身は軟化状態にあるため応力は発生しない。すなわち応力は冷却過程で、セラミックス部とスルーホール内の導体部とも固化し始める温度から室温まで冷却される際に発生する。この両者とも固化し始める温度としては Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 系 3 元状態図の最低液相生成温度から、約 1300°C 付近と推定できる。そこで本解析では、応力発生温度領域として 1300°C を用いることとした。

(2) 平面応力解析

スルーホール部分に発生する応力は、スルーホール部分を図 2.11 に示すような円柱状のスルーホール導体に円筒形状のセラミックスを焼きばめする時の円筒モデルで近似することによって、

スルーホール界面に働く応力 P_m は(1)式で表わされる。(図 2.11 の式に $a=0$ 、内圧 $P_a=0$ 、外圧 $P_b=0$ 、
縮めしろ $2\delta=2c\Delta T(\alpha_1-\alpha_2)$ を代入。)

$$P_m = \frac{\Delta T(\alpha_1 - \alpha_2)}{\frac{1-\nu_1}{E_1} + \frac{1+\nu_2}{E_2} + \frac{2}{E_2} \frac{c^2}{b^2 - c^2}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに、

α_1 ; 導体材料の線膨張率、 α_2 ; セラミックスの線膨張率、
 E_1 ; 導体材料のヤング率、 E_2 ; セラミックスのヤング率、
 ν_1 ; 導体材料のポアソン比、 ν_2 ; セラミックスのポアソン比、
 b ; スルーホールピッチの 1/2、 c ; スルーホール径の 1/2、
 ΔT ; 応力が発生する温度領域

である。(1)式から応力は、応力が発生する温度領域 ΔT 、導体材料とセラミックスの線膨張率差
 $(\alpha_1-\alpha_2)$ に比例し、また構成材料のヤング率、ポアソン比、スルーホールの径及びピッチに依存
 することがわかる。

また、図 2.11 に示す内圧及び外圧を受ける場合の円筒モデルを適用することによって、スルー
 ホール部の半径方向及び円周方向の応力分布が計算でき、セラミックス側の半径応力 σ_r 及び円
 周応力 σ_θ は次式で表わされる。($P_a=P_m$, $P_b=0$ を代入する。)

$$\sigma_r = -\frac{k^2/R^2 - 1}{k^2 - 1} |P_m|, \quad \sigma_\theta = \frac{k^2/R^2 + 1}{k^2 - 1} |P_m| \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 $k=b/c$, $R=r/c$ で、 b ; スルーホールピッチの 1/2、 r ; スルーホール中心からの距離、 c ; ス
 ルーホール径の 1/2 である。

(2)式から σ_r 及び σ_θ ともにスルーホール界面で最大値となることがわかる。なお、(1)及び(2)式
 で発生する応力を計算するためには(1)式に表われるセラミックス及び導体材料の物性値を測定
 し明確にする必要がある。

(3) 材料物性の測定

アルミナセラミック配線基板を構成する、アルミナセラミックス及び W 導体の熱膨張曲線を図
 2.12 に示す。なお、前述したように導体部には焼結時にアルミナセラミックス中に発生する液
 相成分が浸透する。この液相成分は焼結助剤にアルミナが溶解したもので、組成分析からアルミ
 ナの溶解量は焼結助剤 100 部に約 45 部のアルミナが溶解していることが判明し、この溶解量は
 状態図から予想される値とほぼ一致している。そこで、W 粉末に焼結助剤 100 部+アルミナ 45 部
 組成の $Al_2O_3-SiO_2-MgO$ 系ガラス粉末を添加して焼結した試料についても熱膨張率を測定した。こ
 こで、添加量はスルーホール W 導体部の微構造から求めた 40vol% とした。同様にガラス成分単
 独の熱膨張率も測定した。図 2.12 から、W、ガラス成分、アルミナセラミックスの順に熱膨張率

が大きくなること及びW粉末にガラス成分が浸透することによって熱膨張率が大きくなることがわかる。また図 2.12 に示す熱膨張率データから焼結工程の冷却過程で、スルーホール部ではアルミナセラミックス側には引張り応力が働き、導体側では圧縮応力が働くことがわかる。アルミナセラミック白板に引張り応力をかけて応力-歪曲線を求めた結果を図 2.13 に、また W 粉末焼結体及びこれらにガラス成分を添加した焼結体を圧縮した時の応力-歪曲線を求めた結果を図 2.14 に示す。図 2.14 から、W 導体部分にガラス成分が浸透することによってヤング率が大きくなることがわかる。なお、W 粉末焼結体のヤング率は文献値¹⁷⁾(W;392 GPa)と異なるが、これは W 導体部圧粉体の焼結体の相対密度が低いことによると考えられる。なお、W 粉末にガラス成分を添加した焼結体のポアソン比は種々の金属及びガラス材料の文献値¹⁸⁾から 0.2~0.3 の範囲であると推定した。

(4) スルーホール界面の円筒モデルによる応力計算

(2)で求めた材料物性値の測定結果から、(1)式を用いてスルーホール部界面の応力を計算した。計算では、

$\Delta\alpha$; $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 ΔT ; 1300°C 、 E_1 ; $2.0 \sim 400$ GPa、 E_2 ; 275 GPa、 ν_1 ; $0.2 \sim 0.4$ 、 ν_2 ; 0.23 、 b/c ; 2 とした。スルーホール界面の応力 P_m と導体材料のヤング率 E_1 及びポアソン比 ν_1 との関係を図 2.15 に示す。 P_m はヤング率に依存し特にヤング率の低い側での変化が大きいこと、またポアソン比にはほとんど影響されないことがわかる。さらに、(2)式からアルミナセラミックス側の σ_r は圧縮応力、また σ_{θ} は引張り応力となることがわかる。ここで、セラミックス側のクラック発生原因となるスルーホール界面の σ_{θ} について、スルーホール径及びピッチとの関係をプロットすると図 2.16 となり、スルーホール径が小さいほど、またスルーホールピッチが大きいほど σ_{θ} は小さくなることがわかる。図 2.18 は、同一径のスルーホールに熱膨張率が異なる W 導体材料を充填してアルミナセラミック配線基板を焼結した時の、スルーホールピッチとクラック発生率を示したものである。W 導体材料としては、W 粉末にアルミナ粉末を 10、11、12、13、14、15wt%混合したものを用いた。図 2.17 から、同一のスルーホール径ではスルーホールピッチが小さくなるほど、またセラミックスと W 導体材料の熱膨張率差が大きくなるほどクラック発生率が大きくなる、すなわちスルーホール界面に発生する応力が大きくなることがわかる。このことは前述の平面応力解析結果と一致している。

(5) 有限要素法による三次元モデルの応力解析

セラミック配線基板表面のスルーホール部分を三次元モデルで近似し、セラミックスにクラックが発生するまではセラミックスと導体材料の熱膨張率差に基づき弾性変形すると仮定して有限要素法で応力解析を行なった。解析は、スルーホール径: 0.13mm 、スルーホールピッチ: 0.25mm 、厚さ: 8mm のアルミナセラミック基板について行った。解析モデルは、対称性を考慮し表面から 4mm 厚さの 3 角柱とし、スルーホール界面付近が細くなるように要素分割を行った。計算には以下に示す

$E_{\text{アルミナセラミックス}}$; 275 GPa、 $\nu_{\text{アルミナセラミックス}}$; 0.23 、 $E_{\text{W 導体}}$; 13 GPa、 $\nu_{\text{W 導体}}$; 0.3 、 ΔT ; 1300°C 、 $\Delta\alpha$; $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$

を用いた。上記の値を入力して計算した時のスルーホール界面及び深さ方向、スルーホール部半径方向の最大主応力 $\sigma_{\max}$ の分布を図 2.18 に示す。最大主応力 $\sigma_{\max}$ はアルミナセラミックス側で引張り応力、導体側で圧縮応力であり、いずれもスルーホール界面で最大となることがわかる。また、深さ方向の分布はアルミナセラミックス側及び W 導体側ともに基板表面近傍で最大となり、50 μm 以上の深さではほぼ一定となることがわかる、さらにスルーホール界面の最大主応力 $\sigma_{\max}$ と W 導体材料のヤング率及びポアソン比の関係についての計算を行なった。その結果、最大主応力 $\sigma_{\max}$ は導体材料のヤング率に大きく依存するがポアソン比にはほとんど影響を受けず、これらの影響度は相対的に平面応力解析で得られた結果と同様であった。図 2.19 はアルミナセラミック配線基板表面のスルーホール周囲に発生したクラックを観察したものである。クラックの方向は最隣接したスルーホールを結ぶ方向であり、円筒モデルで解析したようなスルーホール界面で半径と直角方向に引張り応力が発生したことを示している。また、クラックの深さ方向の観察結果から、クラックの深さとしては約 100 μm 深さである。このことは図 2.19 の三次元モデルの有限要素法の解析結果から得られた、スルーホール界面の応力は表面から 50 μm 以内の深さで内部のそれより大きいという結果と一致している。

2.4.4 結言

W を導体材料とするアルミナセラミック配線基板表面のスルーホール部について近似的に弾性変形応力解析を行ない以下の結論を得た。

- (1) 同一の材料構成では、スルーホールピッチが小さいほど、またスルーホール径が大きいほどスルーホール界面に発生する応力は大きくなる。
- (2) スルーホール界面に発生する応力は、基板表面近傍で最大となり、50 μm 以上の深さで一定となる。
- (3) スルーホール界面に発生する応力は、導体材料とセラミックの熱膨張率差及び応力発生温度領域と比例関係に、またヤング率に依存し、熱膨張率差、応力発生温度領域及びヤング率を小さくすることで、発生する応力を低減できる。

以上の結果は、セラミック配線基板の配線密度が高いほどクラックが発生しやすい現象を定性的に説明できる。さらに、クラック抑制に関する、スルーホールの径とピッチ等のセラミック配線基板の構造的対策、及び導体材料の熱膨張係数及びヤング率等の材料物性値の指針が得られる。

(ムライトセラミック配線基板への適用)

以上の結果から、導体材料とセラミックスの熱膨張率は近いほど良いことがわかる。アルミナと W の熱膨張率の差は $2.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であるのに対し、ムライトと W のその差は約 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であると推定されることから、発生する応力の大きさは約 2/5 となることが予想される。ムライトのアルミナに対する抗折強度比は約 2/3 であることから、発生応力に関してムライトセラミック配線基板のほうが有利である、すなわち配線微細化に対して優れているといえる。また、導体材料としては、極力ヤング率が小さくなるような微構造にすることも応力低減に有効であることがわかる。また、セラミック配線基板の構造面から発生応力を低減するためには、スルーホールピ

ツチを狭くする、すなわち配線の微細化を進める際にはスルーホール径を小さくすることが有効であることがわかる。

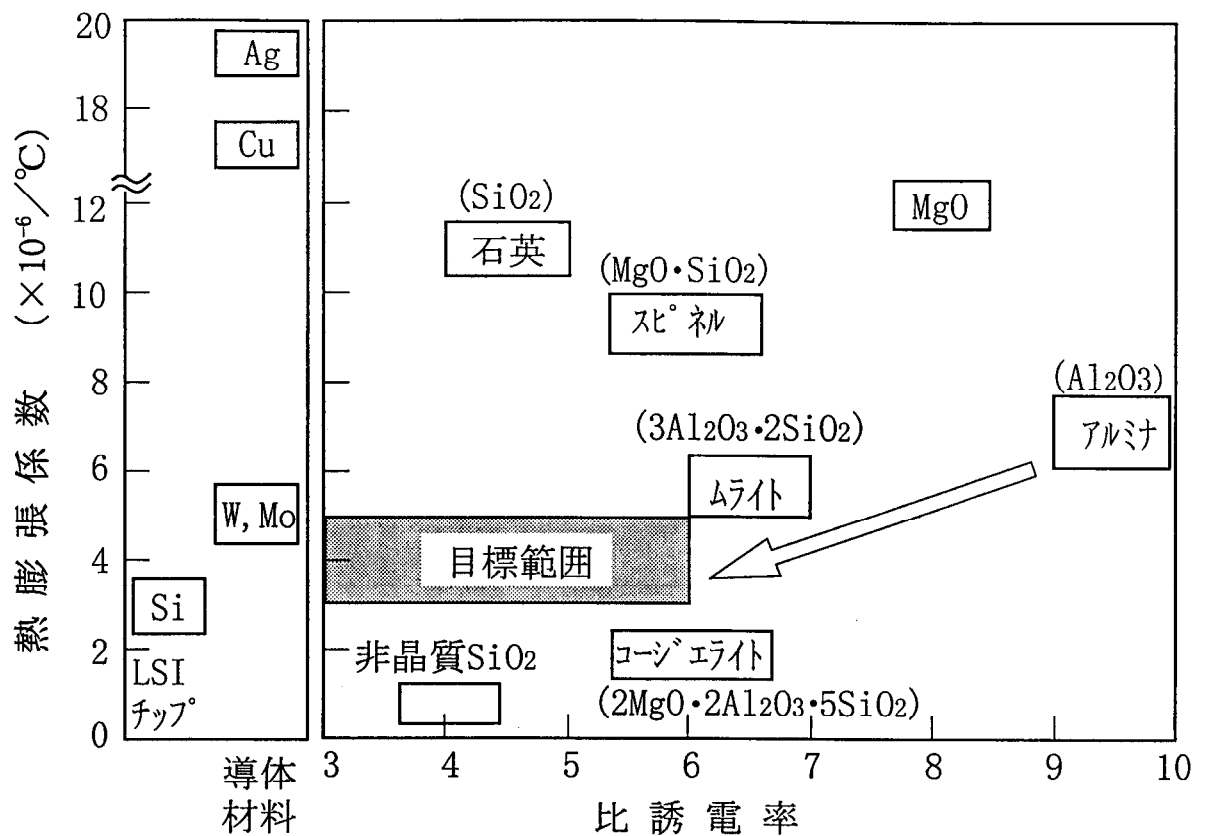


図2.1 各種セラミックス及び導体材料の熱膨張係数と比誘電率

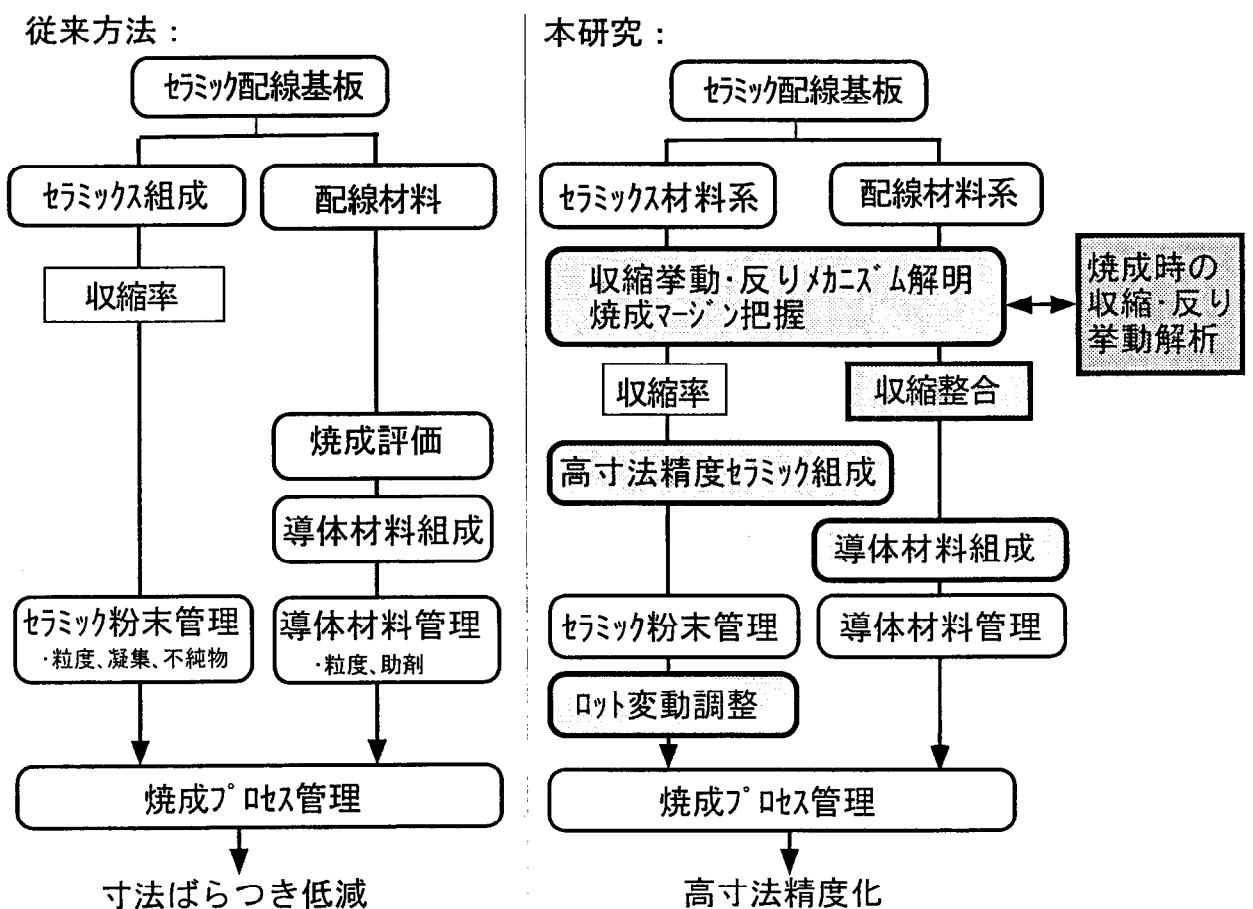


図2.2 高寸法精度化の検討方法

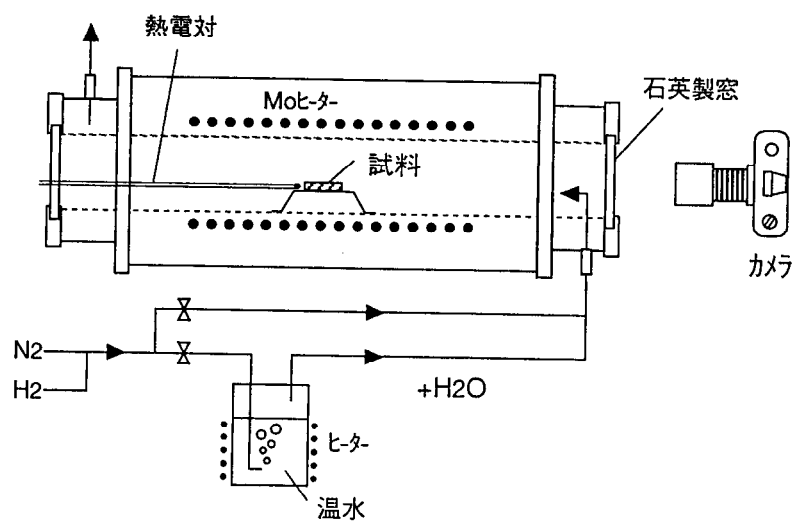
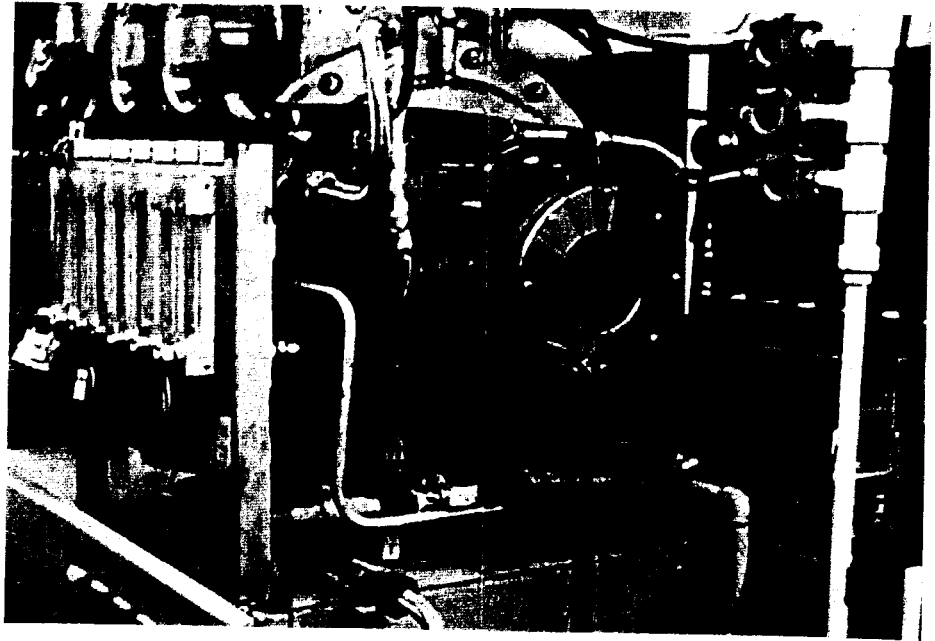


図2.3 基板の焼成時挙動観察用の電気炉

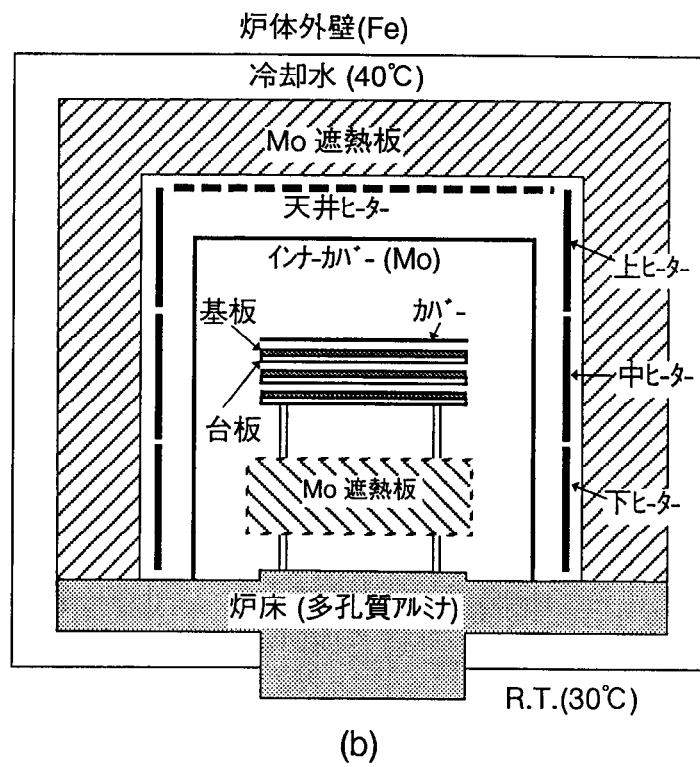
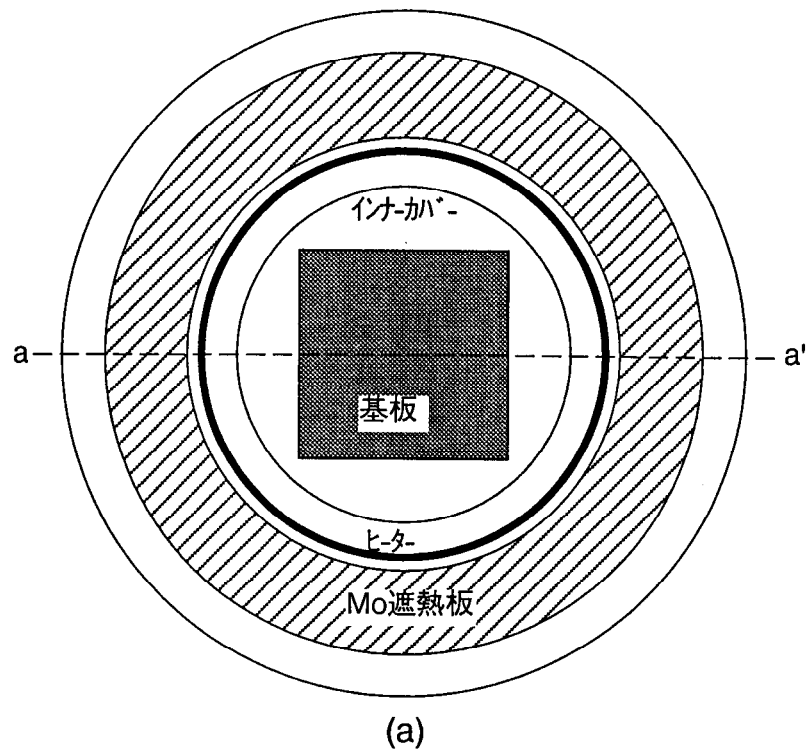


図2.4 縦型電気炉の構造 ((a) 平面図, (b) a-a'断面図)

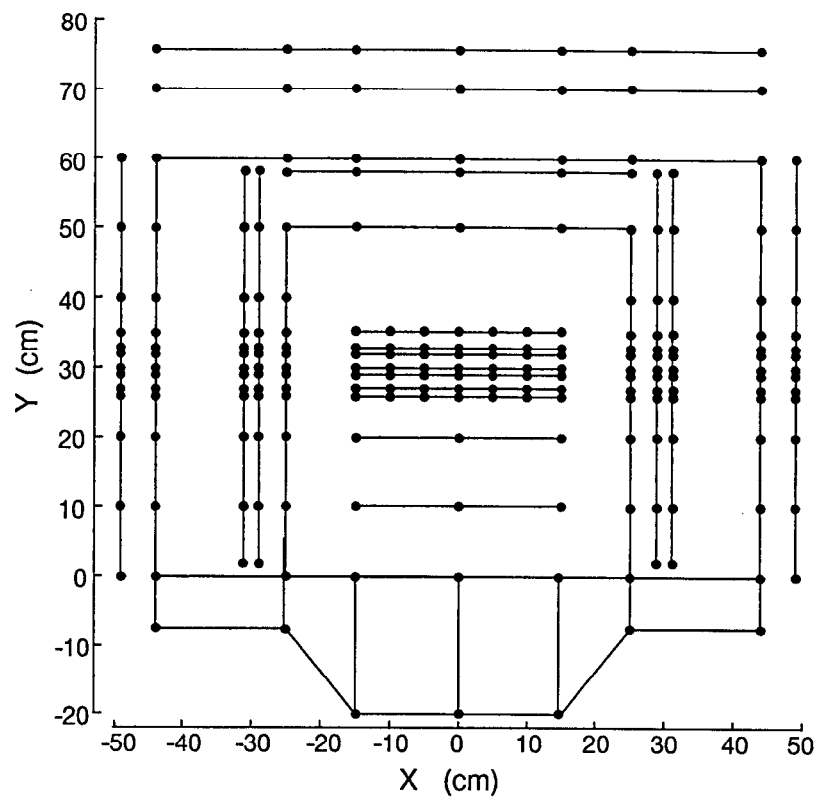
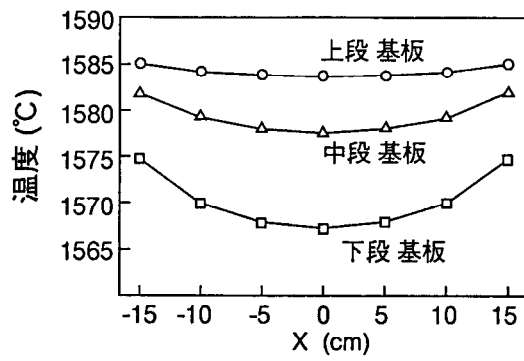


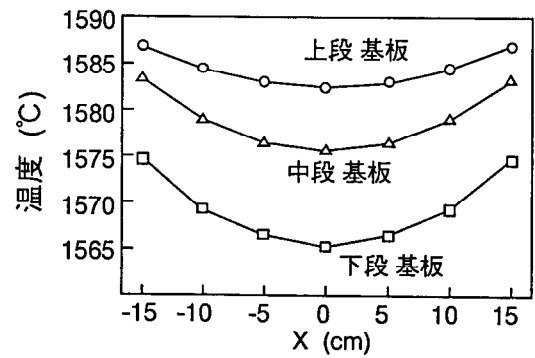
図2.5 温度分布シミュレーションのモデル

表2.1 温度分布シミュレーションに使用した各種材料の物性値

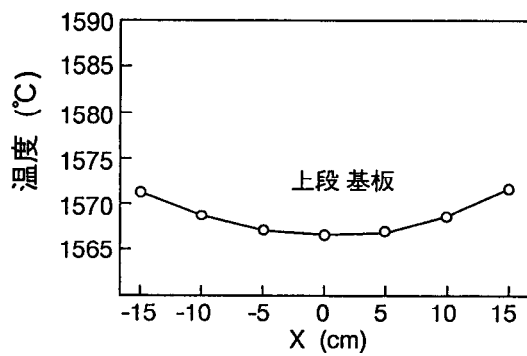
材料	密度 (kg/m ³)	比熱 (J/kg · K)	熱伝導率 (W/m · K)	放射率
鉄	7860	—	—	—
モリブデン	10280	339	84.0	0.1
タンガステン(ヒータ)	19240	151	111.0	0.1
ムライト(基板)	3100	732	4.18	0.7
アルミナ	3980	1172	5.44	0.4
多孔質アルミナ	1900	1000	2.33	0.8



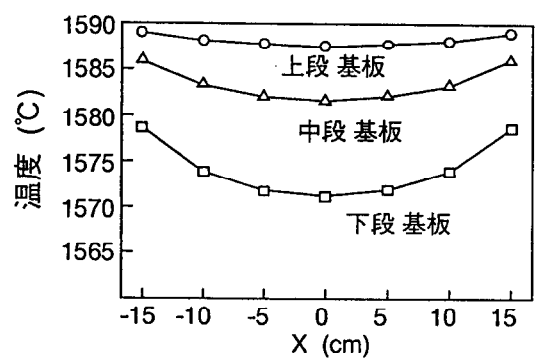
(a)



(b)



(c)

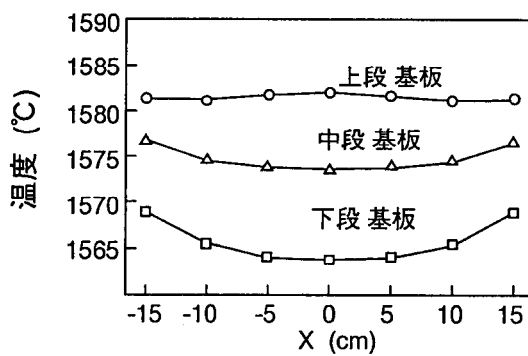


(d)

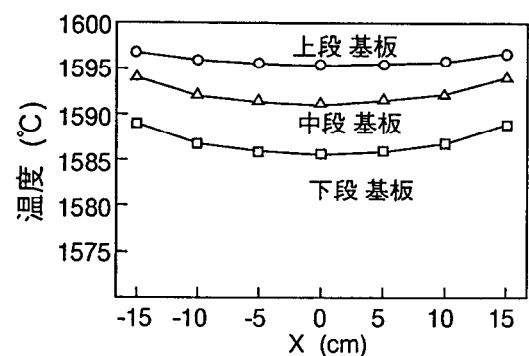
図2.6 炉体基本構造定温状態での基板の温度分布

((a)3ゾーン均等発熱,Mo台板 (b)3ゾーン均等発熱,AlN台板

(c)3ゾーン均等発熱,Mo台板,基板1枚 (d)下ヒータ10°Cup,Mo台板)



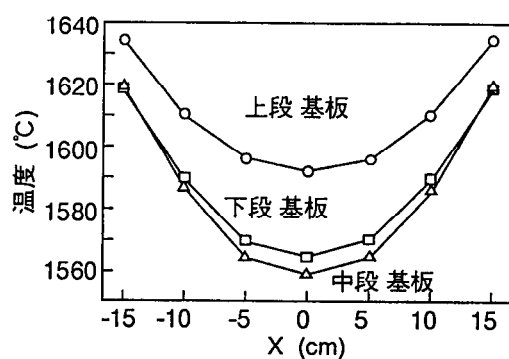
(a)



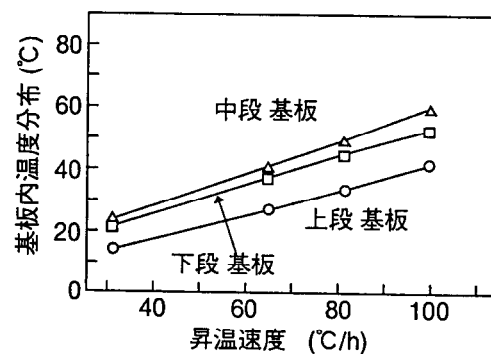
(b)

図2.7 基板温度分布に及ぼす天井ヒータ及び蓄熱遮熱板の影響

((a)天井ヒータ,下ヒータ,Mo台板 (b)蓄熱遮熱Mo板,3ゾーン均等発熱,Mo台板)



(a)

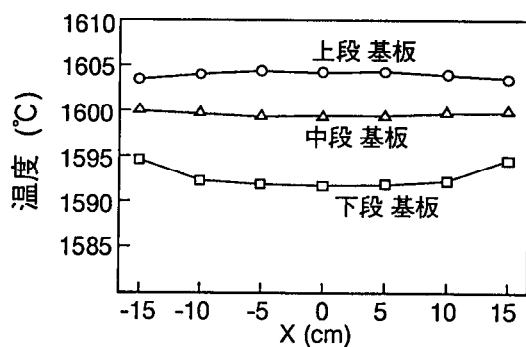


(b)

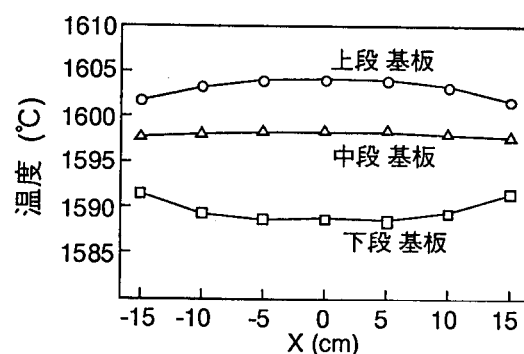
図2.8 基板内温度分布に及ぼす昇温速度の影響

((a)昇温速度100°C/h,3ゾーン均等発熱,Mo台板

(b)昇温速度vs温度分布,3ゾーン均等発熱,Mo台板)



(a)



(b)

図2.9 基板内温度分布に及ぼす基板-台板間隔の影響

(3ゾーン均等発熱,Mo台板 (a)間隔4cm (b)間隔6cm)

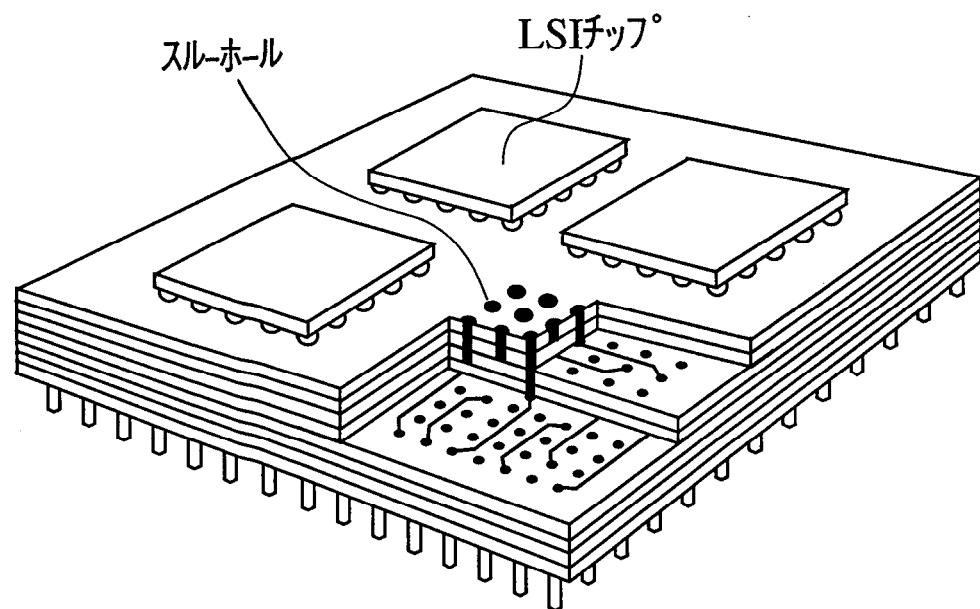
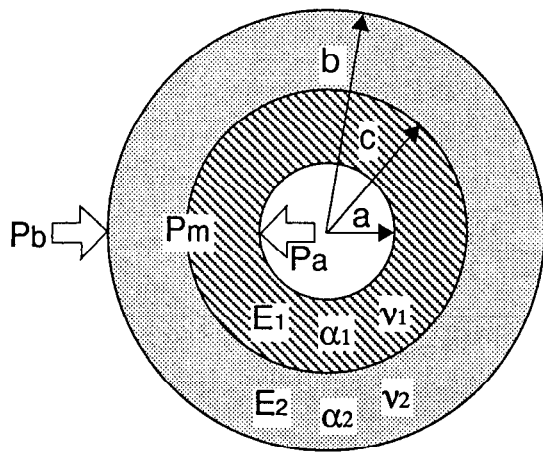
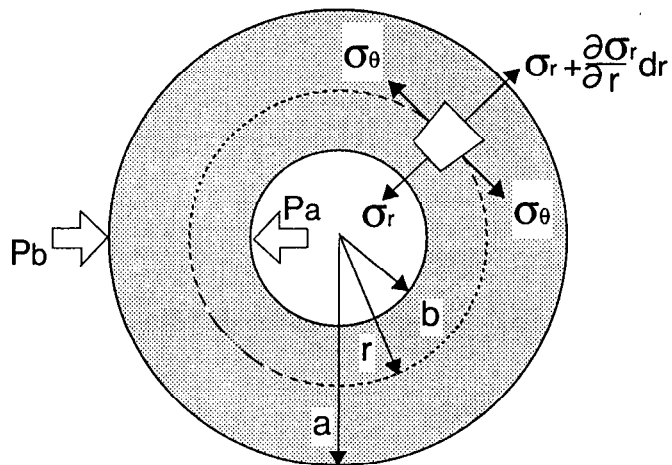


図2.10 セラミック多層配線基板の模式構造



2δ : 締めしろ
 E : ヤング率
 α : 熱膨張率
 ν : ポアソン比

$$P_m = \frac{\frac{\delta}{c} + 2\left\{ \frac{P_a}{E_1} \frac{a^2}{c^2 - a^2} + \frac{P_b}{E_2} \frac{b^2}{b^2 - c^2} \right\}}{\left\{ \frac{1 - \nu_1}{E_1} + \frac{1 + \nu_2}{E_2} \right\} + 2\left\{ \frac{1}{E_1} \frac{a^2}{c^2 - a^2} + \frac{2}{E_2} \frac{c^2}{b^2 - c^2} \right\}}$$



応力	内圧 P_a	外圧 P_b
σ_r	$-\frac{k^2/R^2 - 1}{k^2 - 1} P_a$	$-\frac{k^2 - k^2/R^2}{k^2 - 1} P_b$
σ_θ	$\frac{k^2/R^2 + 1}{k^2 - 1} P_a$	$\frac{k^2 + k^2/R^2}{k^2 - 1} P_b$

$$\left(k = \frac{b}{a}, R = \frac{r}{a} \right)$$

図2.11 組み合せ円筒モデルでの弾性変形時の応力分布

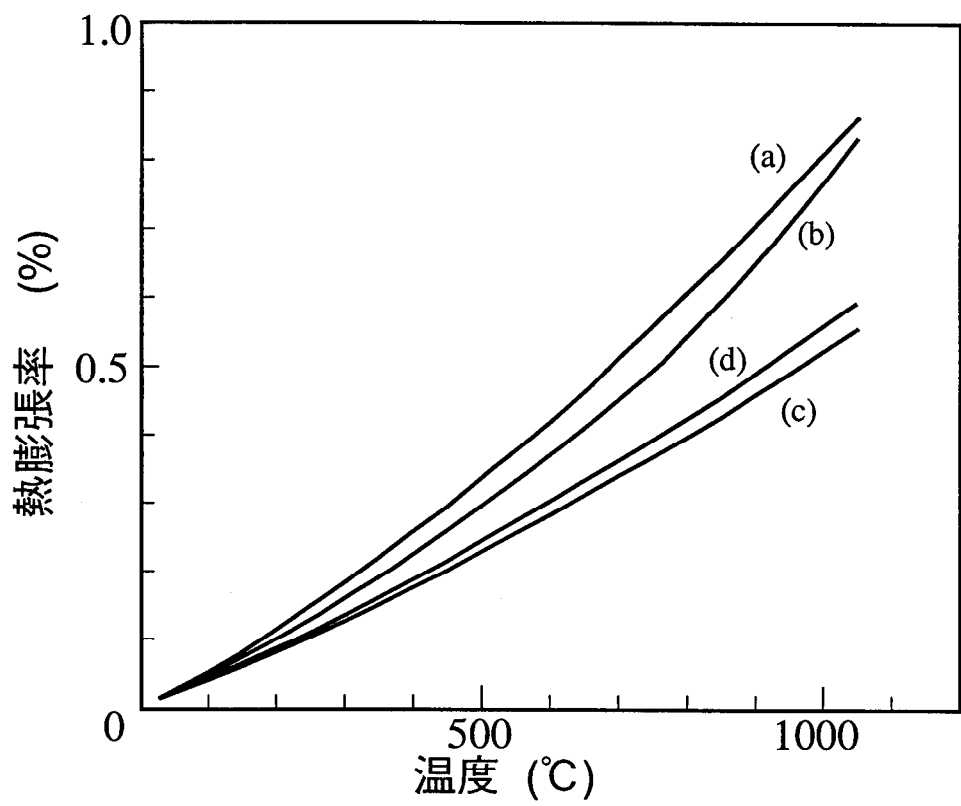


図2.12 アルミナセラミック基板材料の熱膨張率
 ((a)アルミセラミックス,(b)Al₂O₃-SiO₂-MgOガラス,
 (c)W,(d)W+40vol%Al₂O₃-SiO₂-MgO ガラス)

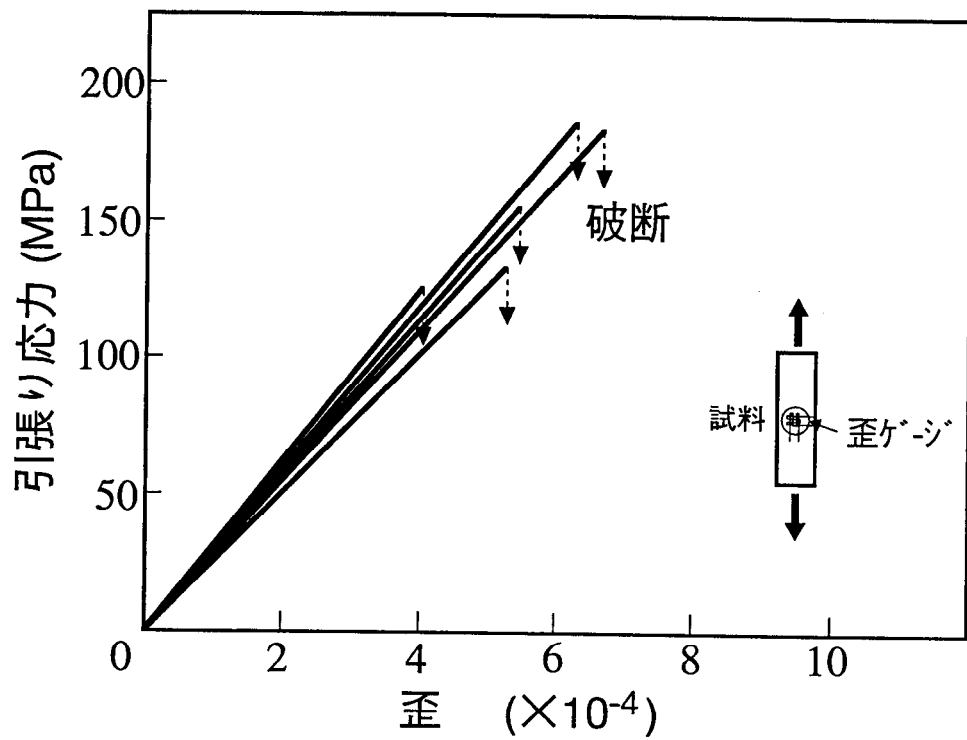


図2.13 アルミナセラミックスの引張り時の応力-歪曲線

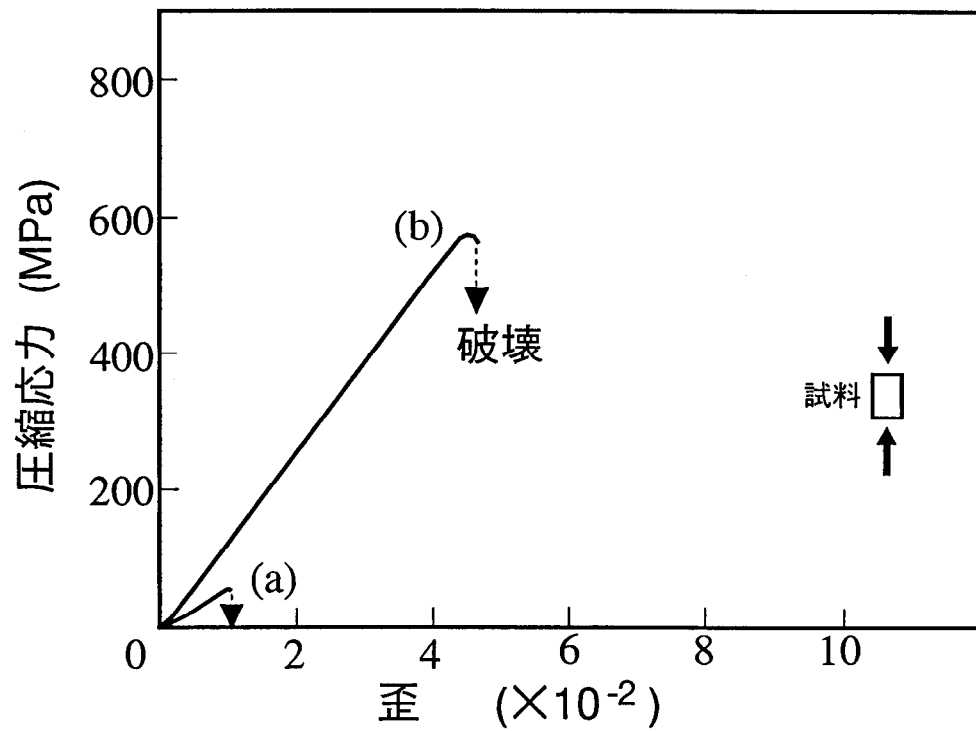


図2.14 W系導体材料の圧縮時の応力-歪曲線

((a)W粉末焼結体,(b)W粉末+40vol%Al₂O₃-SiO₂-MgOガラス焼結体
焼結温度:1600°C)

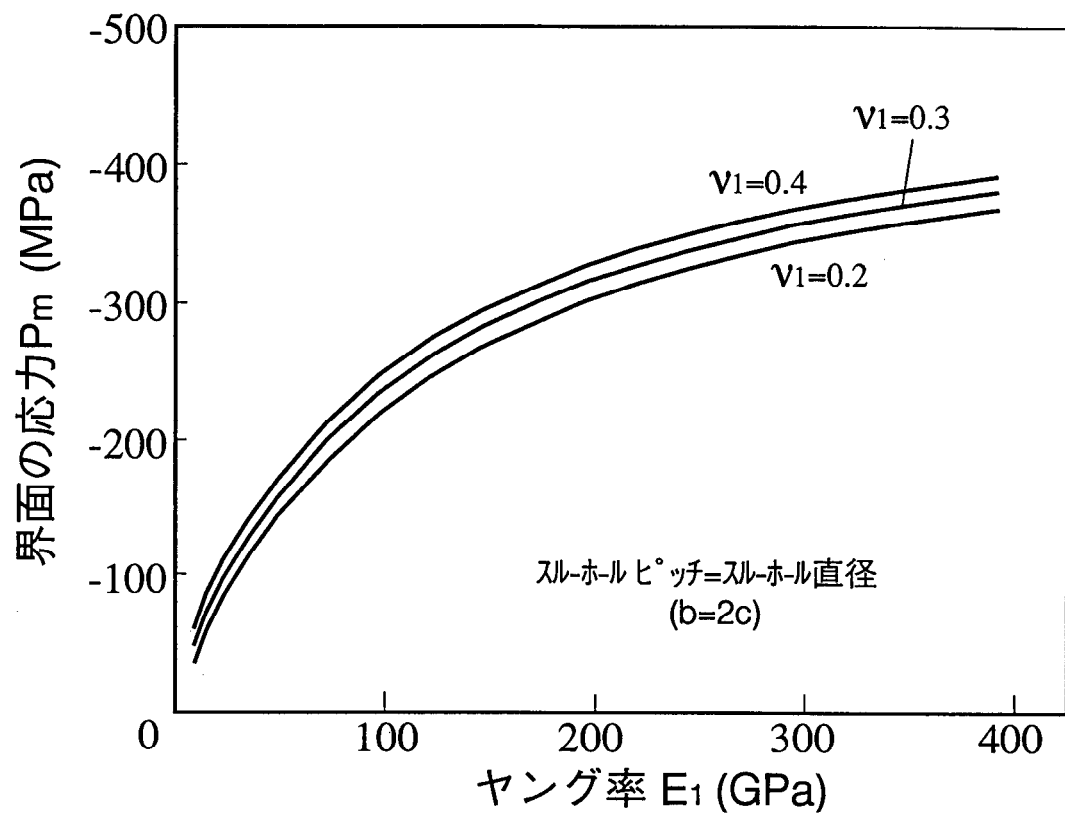


図2.15 スル-ホル界面の応力とスル-ホル導体のヤング率及びポアソン比の関係

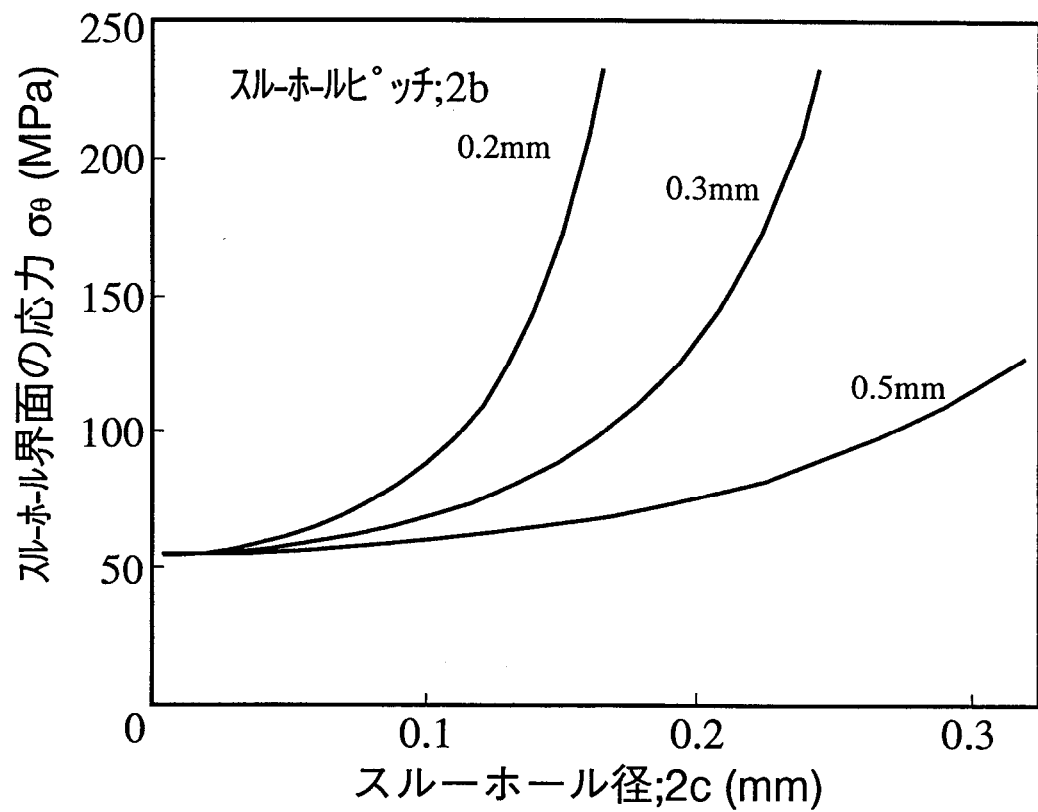


図2.16 スルーホール界面でのセラミック側の応力 σ_{θ} とスルーホール径およびスルーホールピッチの関係

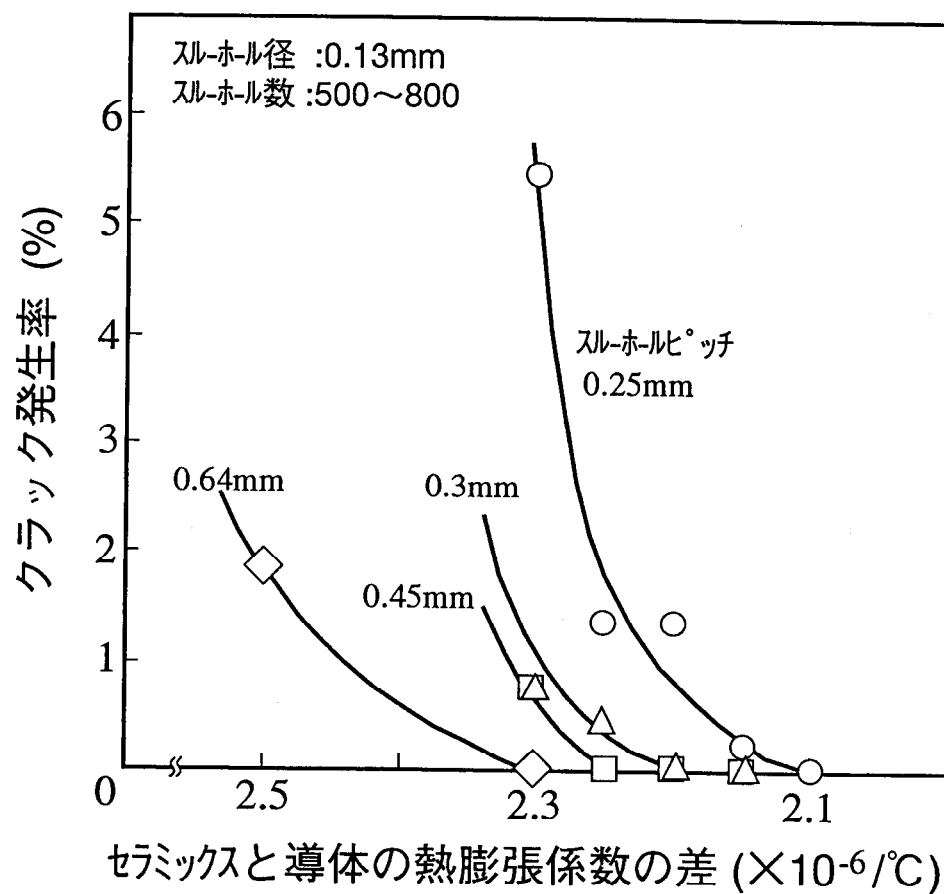


図2.17 スル-ホール界面のクラック発生率とセラミックスと導体の熱膨張係数差との関係

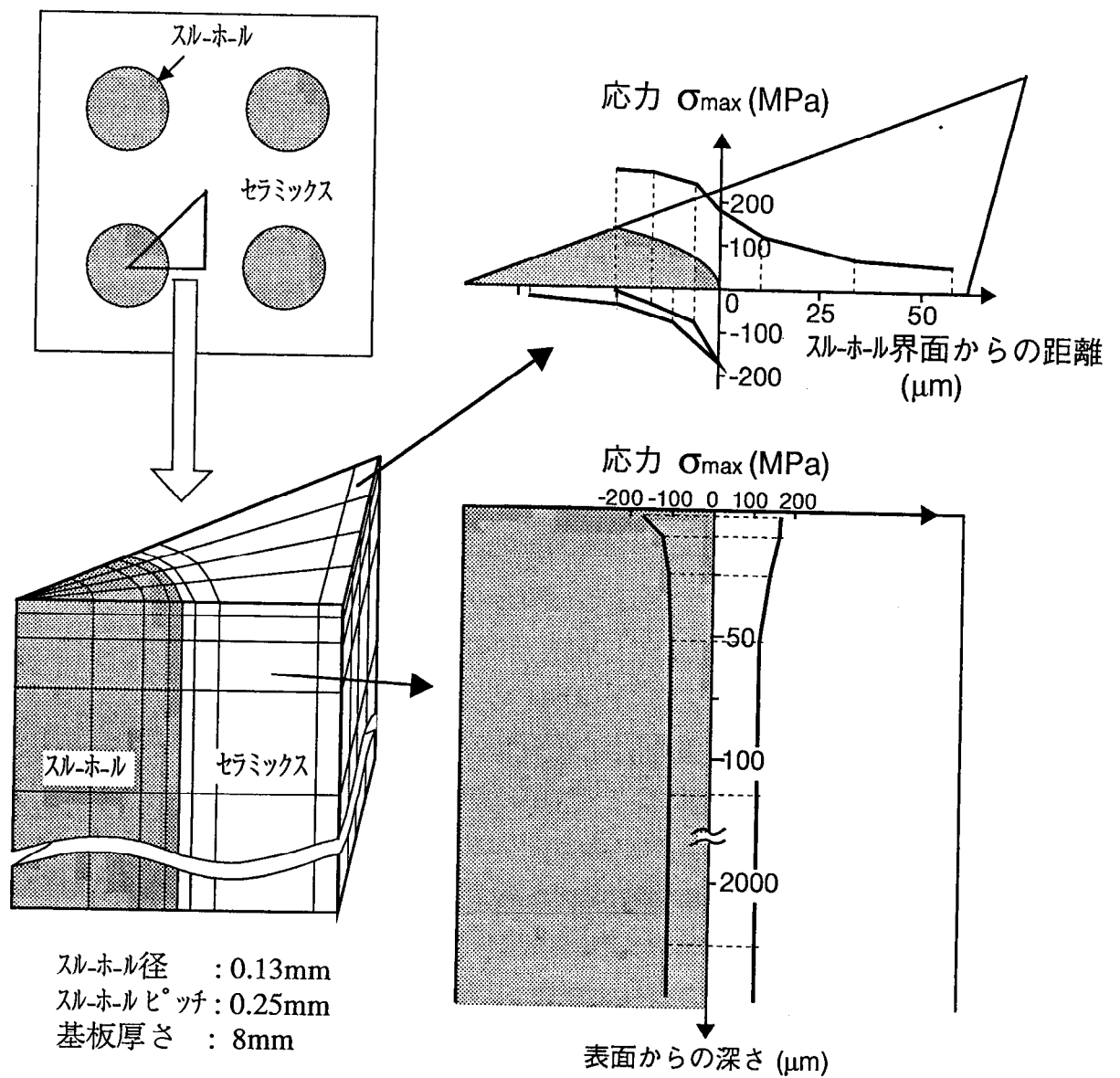


図2.18 アルミセラミック多層配線基板のスル-ホール部の有限要素法による応力解析

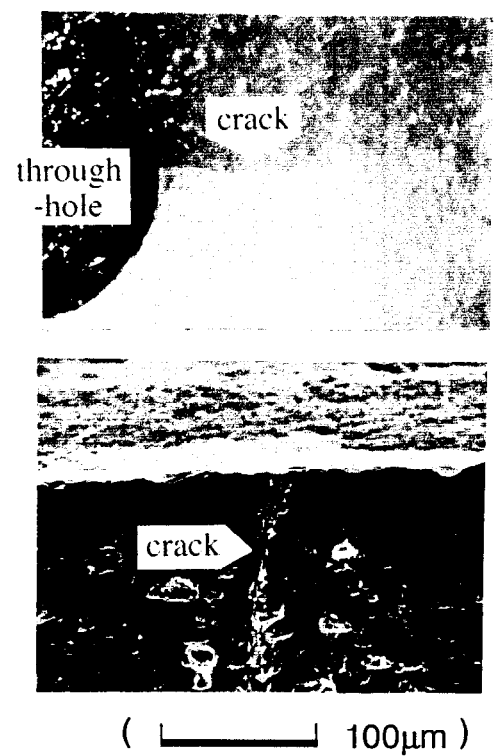
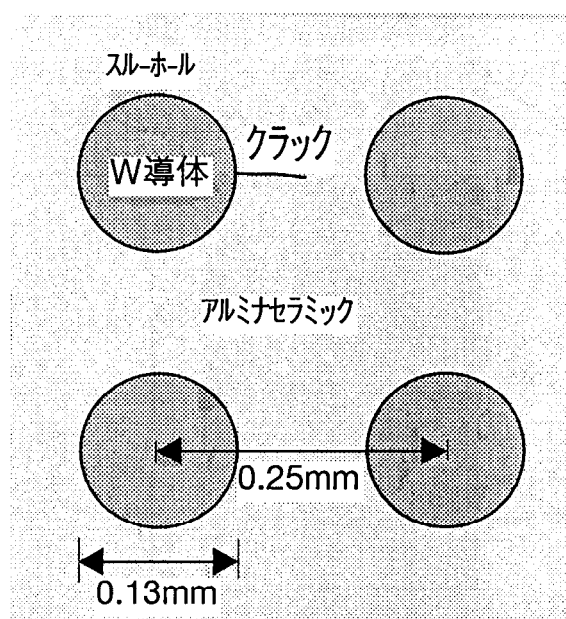


図2.19 アルミナセラミック多層配線基板表面に発生したクラック

第3章 焼成収縮率安定性に及ぼすセラミック組成の影響

3. 1 緒言

セラミック配線基板材料の開発における重要な特性項目として、誘電率、熱膨張率、強度等がある。しかし、これらの特性はセラミック材料組成を決定した時点ではほぼ終了する、すなわち、誘電率、熱膨張率、強度等はセラミック材料自身に依存する特性である。一方、セラミック配線基板の焼結寸法精度はプロセス変動の影響を強く受け、歩留りを大きく左右する項目である。第2章で述べたようにセラミック配線基板を高寸法精度化するにあたり、焼結プロセスを厳密にコントロールしても電気炉の温度分布が正確に再現されるだけで、その結果として収縮率ばらつきが発生する。また同様に、焼結プロセスでの厳密なコントロールによっても電気炉内の温度分布を無くすことは出来ない。

本研究の目的である高寸法精度なセラミック配線基板を開発するにあたり、第3章では第2章で選定した低誘電率かつ低熱膨張率であるムライト系セラミックスの材料組成を決定する。その際に、焼結収縮挙動を把握して焼結収縮率の温度マージンが大きな材料組成とすることで、高寸法精度化を達成することとする。すなわち、焼結温度が許容範囲内であればについても同一の収縮率となる、また焼結温度での保持時間がばらについても同一の収縮率となるような材料組成を決定する。そのためには、焼成時の収縮挙動及び結晶粒子、粒界、気孔等セラミック微構造と焼成条件との関係を明確にし、焼成プロセス中で安定した収縮挙動及び微構造が達成出来るムライトセラミックスの組成を決定することが重要である。セラミックスの微構造が焼成プロセスに対して不安定であると、たとえば気孔率が大きくなるほど密度が低下し収縮率は小さくなる、結晶相とガラス相の割合でガラス相が多くなるほど密度が低下し収縮率は小さくなる等で高寸法精度なセラミック配線基板を得ることが出来ない。以下、上述した観点で焼成時の収縮挙動と微構造の安定性について検討を行い、高寸法精度化に適したムライトセラミック材料組成を開発することとした。従来このような観点でセラミック材料を設計した報告はない。

なお、ムライトセラミックスとしては、ムライト単独では焼結しにくい¹⁻³⁾ため、前章で述べたように $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 系焼結助剤を添加した。⁷⁻¹¹⁾

3. 2 実験方法

3.2.1 原料及び試料の組成

実験には表 3.1 に示す原料粉末を用いた。ここで、ムライト以外の粉末は焼結助剤用の原料で、焼結助剤にはこれらの原料をコージェライト組成($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)となるように配合したコージェライト組成物、及びコージェライト組成物に SiO_2 を種々の割合で混合したものを用いた。焼結助剤の組成を表 3.2 に示す。ムライトセラミックスの材料組成を検討するために、ムライト粉末と種々の組成の焼結助剤を種々の割合で混合した試料を用いた。試料の配合組成を表 3.3 に示す。

3.2.2 試料の作製方法

(1)焼結助剤混合粉の作製

焼結助剤混合粉は表 3.2 に示す割合で秤量した原料粉末及びエチルアルコールをポリプロピレン製広口瓶に入れ、アルミナボールを加えてボールミルで湿式混合を行なった。続いて、混合物を乾燥後、乳鉢にて解砕し焼結助剤混合粉を得た。

(2)ムライトセラミック原料粉末の調製

ムライト粉末と上記(1)で作製した焼結助剤混合粉を、表 3.3 に示す割合で秤量し、上記(1)と同様に混合、乾燥・解砕を行ない、各種のムライトセラミック原料粉末を調製した。

3.2.3 圧粉体の作製

3.2.2 で得たムライトセラミック原料粉末 10g と 3%PVA 溶液 3cc を乳鉢に入れて混合した後、乾燥・解砕を行なった。続いて、100 メッシュのステンレス製ふるいで粗粒を取り除き、プレス金型にて円筒形の圧粉体(直径 25mm×厚さ 3mm)を作製した。圧粉体の嵩密度は、予備実験にて作製したグリーンシートと同じ嵩密度(#700:49%)となるように、圧粉体成形時に厚さを調節した。

3.2.4 焼成収縮の測定

焼成には、図 3.1 に示す電気炉を用いた。焼成時の昇温速度は 200℃/h、昇温及びピーク保持時の雰囲気は N_2 と H_2 の混合ガスを温度制御した温水中を通過させた N_2 、 H_2 、 H_2O の混合ガスで $H_2O/H_2=0.4$ とし、降温時の雰囲気は N_2 、 H_2 の混合ガスとした。焼成収縮曲線は、試料を Mo 製台板に乗せて炉内の中央にセットし、焼成中の炉内の試料を電気炉両端の石英製窓から写真撮影したフィルム上の試料寸法を座標測定機で測定することで求めた。

3.2.5 X線回折

結晶相の同定は、試料を乳鉢で粉碎し粉末 X 線回折法で行なった。また高温 X 線回折は、試料粉末を Pt ヒータ上に塗付し毎時 200℃の昇温速度で所定温度到達後、その温度に保持した時の X 線回折ピーク強度を測定した。

3.2.6 接触角の測定

ムライト板と焼結助剤組成物の融液との濡れ性の評価は Sessile drop 法で行ない、ボールミル混合した焼結助剤粉末の圧粉体(3mmφ×3mmt)を表面研磨したムライト板上に置き、電気炉で昇温(200℃/h)しながら写真撮影を行ない、フィルムに写った圧粉体溶融物とムライト板との接触角を求めた。

3.2.7 微構造観察

焼成した試料をエポキシ樹脂に鑄込み、ダイヤモンドカッタで切断後の断面をダイヤモンドペーストで鏡面に研磨した。気孔の大きさ及び分布状態の観察は研磨面を金属顕微鏡で、また粒子形状及びガラス相の観察は研磨面を 90℃の 10%水酸化ナトリウム水溶液で 10 分間エッチングした後に金属顕微鏡で行なった。

3.2.8 気孔率の測定

気孔率は焼結体の見かけ密度と真密度を測定して算出した。見かけ密度は、試料重量と試料の

水中重量を測定して求めた。真密度は試料を粉碎して得た粉末の密度をピクノメータを用いる方法によって測定し、測定した粉末を再度粉碎して密度を求めることを繰り返し、密度が一定となった値を真密度とした。

3.2.9 比誘電率の測定

焼成した試料を円板状に研磨後寸法を測定して、表裏面に銀ペーストを塗布・焼成して電極を形成し比誘電率測定用のサンプルを作製した。比誘電率は、YHP 社製 LCR メータで 1MHz における電気容量と試料寸法から算出した。

3. 3 実験結果及び考察

3.3.1 焼結助剤の溶融開始温度

表 3.3 に示す各セラミック組成の特性を調べるのに先立ち、焼成収縮カーブや微構造に影響を与えると考えられる焼結助剤#0、#2、#4、#6、#8、#9 の溶融開始温度を測定した。#0、#2、#4、#6、#8 及び#9 の焼結助剤組成の融点は、図 3.2 に示す $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ 三元状態図から調べると、それぞれ#0 は 1550℃、#2 は 1520℃、#4 は 1460℃、#6 は 1540℃、#8 は 1610℃、#9 は 1670℃となる。各焼結助剤組成の溶融開始温度は、焼結助剤の圧粉体を電気炉で焼成しながら写真撮影を行ない、フィルムに写った圧粉体の形状の変化から求めた。結果を図 3.3 に示す。図 3.3 から#0 焼結助剤の溶融開始温度は 1500℃、#2 及び#4 の焼結助剤の融点は 1480℃、#6 は 1570℃、#8 は 1630℃、#9 は 1700℃であることがわかる。また、これらの焼結助剤の溶融開始温度は、状態図から求めた融点とほぼ一致している。

3.3.2 セラミック組成と焼成時の寸法安定性

(1) ムライト／焼結助剤比と寸法安定性

セラミック組成を決めるにあたり、始めにムライト／焼結助剤比と寸法安定性の関係を調べた。図 3.4 に、#0 の焼結助剤を用いムライト／焼結助剤比を 70/30, 75/25, 80/20 (試料 No. #700、#750、#800) とした場合の焼成収縮曲線を示す。焼成条件は、毎時 200℃で 1600℃まで昇温した後 1600℃に 120 分間保持した。いずれの試料も 1300℃付近から収縮が始まり、続いて 1500℃で急激に収縮することがわかる。その後#700 及び#750 では、1600℃保持後 20 分までの間に膨張する。一方#800 ではこのような膨張傾向は認められず、1600℃での保持時間での収縮率はほとんど変動しない。ここで、保持中に一時膨張する傾向があるのは、高寸法精度の基板を開発する場合に望ましい性質ではない。この現象は焼結助剤の少ない組成の#700、#750 で顕著である。したがって高い寸法精度を得るためには、#0 焼結助剤の系では#800 すなわちムライト 80wt%/#0 焼結助剤 20wt%の組成が適当であると考えられる。続いて、1500℃付近での急激な収縮について考察する。この急激な収縮は焼結助剤の溶融による液相が原因と考えられる。この点を明らかにするために、#0 の焼結助剤について高温 X 線回折パターン及びムライトとの濡れ性の測定を行なった。#0 焼結助剤の高温 X 線回折パターンを図 3.5 に示す。室温では、配合原料の α 石英、アルミナ及び炭酸マグネシウムの回折ピークが認められる。温度が上昇し 1400℃では、これら原料粉末の回折

ピークは消滅し反応生成物であるコージェライト及びサフィリンの回折ピークが認められる。1500℃では結晶相は不明ではあるが、数本の回折ピークが認められる。一方 1600℃では、明確な回折ピークは認められず#0 焼結助剤は溶融していると考えられる。続いて、図 3.6 に#0 焼結助剤とムライトとの濡れ性を測定した結果を示す。#0 焼結助剤は 1500℃で溶融を開始するとともに、その融液とムライトとの接触角は 1520℃で約 40 度となり、1600℃では約 20 度となる。すなわち、#0 焼結助剤の溶融開始と同時に、その融液はムライトとの濡れ性が良好であることから液相焼結が急速に進行するものと考えられる。

(2) 焼結助剤組成と焼成時の寸法安定性

ムライトと焼結助剤の比を 70/30wt%として、焼結助剤の組成を#0、#4、#8 と変化させた試料#700、#704、#708 の焼成収縮曲線を図 3.7 に示す。#700、#704、#708 の試料とも 1300℃付近から収縮を開始し、#700 では 1500℃で急激な収縮が起こるが、#704 及び#708 では 1600℃まで緩やかに収縮する。焼結助剤の溶融開始温度は#0 焼結助剤で 1500℃、#4 焼結助剤で 1480℃、#8 焼結助剤で 1630℃である。#704、#708 では#0 の焼結助剤でみられた溶融開始温度付近における急激な収縮が認められないが、この原因として焼結助剤融液のムライトに対する濡れ性が悪い、焼結助剤融液の粘度が高いことなどが考えられるが、現時点では明確でない。また、図 3.7 の焼成収縮曲線で、#700 と#704 では 1600℃保持時に膨張しているが、#708 では緩やかに収縮が進行する。したがって、高寸法精度の点からは膨張が認められない#708 が望ましいが、焼成収縮曲線が 1600℃保持で飽和しておらず、焼成温度としては 1600℃以上とする必要があると考えられる。そこで#708 について保持温度を変化させて焼成収縮曲線を測定した。結果を図 3.8 に示す。焼成収縮曲線から、1600℃焼成では 120 分間保持しても収縮率が徐々に大きくなり飽和していない、一方 1620℃及び 1650℃焼成では 120 分間保持している間に収縮率が飽和し一定となっていることがわかる。したがって、#8 の焼結助剤を用いたムライトセラミックスで安定した寸法精度を得るためには、1620～1650℃程度の焼成が必要であると考えられる。

3.3.3 ムライトセラミック組成と比誘電率

(1) ムライト／焼結助剤比と比誘電率

図 3.9 に#0 焼結助剤を用いた場合の、ムライト／焼結助剤比と比誘電率の関係を示す。ムライトの割合が増えるにつれて、比誘電率は増大する。これは、ムライト単体の比誘電率が 7.0 であるのに対しコージェライト組成の#0 焼結助剤の比誘電率が 5.5～6.0 であるためである。ここでムライト／焼結助剤の重量比に対して、比誘電率の加成性がみられないのは焼結体中に含まれる気孔が影響していると考えられる。3.2.2 ではムライトの重量比を 80wt%程度とすることで高い寸法精度が得られることを述べたが、比誘電率の点からはムライト量が少ない組成の方が望ましいことがわかる。

(2) 焼結助剤組成と比誘電率

図 3.10 に#0、#2、#4、#6、#8 及び#9 の焼結助剤を用いてムライトの重量を 70、72 及び 75wt%とした時の比誘電率を示す。#0～#6 の焼結助剤では比誘電率の大きな変化はないが、#8 及び#9

の焼結助剤では比誘電率が大幅に低下している。この理由としては、#8、#9 の焼結助剤では SiO_2 成分を多量に含むため低比誘電率の石英ガラス ($\epsilon_r:3.6$) が一部生成しているものと考えられる。

(3) 焼成温度と比誘電率

次に、#8 焼結助剤を用い、ムライトと焼結助剤の混合重量比を 70/30、72/28 及び 75/25 とした試料について、焼成温度を変化させた場合の比誘電率を測定した。結果を図 3.11 に示す。ムライトと焼結助剤の混合比によらず、比誘電率は焼成温度 1620℃ 付近が最大となる。また、1600℃ 焼成では、ムライトの混合比が大きいほど比誘電率は大きい。1620℃、1650℃ 焼成ではムライトと焼結助剤の混合比によらずほぼ同じ誘電率であることがわかる。

3.3.4 ムライトセラミック組成と真密度及び気孔率

図 3.12 に、焼結助剤組成と真密度及び気孔率の関係を示す。真密度は焼結助剤中の SiO_2 成分が増えるにつれて低下するが、これは SiO_2 成分が増えることによって焼結助剤の密度が低下することが主な原因と考えられる。また、焼結助剤中の余剰 SiO_2 が 80wt% 以上では気孔率が増大する。この原因としては、前述したように焼結助剤の溶融開始温度が SiO_2 成分が多いほど高温になるためである。また、この結果から、#8、#9 焼結助剤を使用した場合には焼成温度 1600℃ では焼結が途中段階であることがわかる。

3.3.5 焼結助剤組成と抗折強度

図 3.13 に、焼結助剤組成と抗折強度の関係を示す。抗折強度は#6 及び#8 の焼結助剤の場合が大きく約 $22\text{kg}/\text{mm}^2$ で、#2、#4 及び#9 の場合は $16\sim 17\text{kg}/\text{mm}^2$ である。#9 の焼結助剤組成で抗折強度が低下するのは、図 3.12 の焼結助剤組成と気孔率の関係を示した時に述べたように、1600℃ 焼成では十分に焼結が進んでいないためと考えられる。この図 3.13 の抗折強度の結果から、焼結助剤組成としては#6 及び#8 の焼結助剤組成が適切と考えられる。

3.3.6 ムライトセラミック組成と微構造

(1) 焼結助剤組成と微構造

表 3.3 に示す#0、#2、#4、#6、#8 及び#9 の焼結助剤にムライトを 70~80wt% 混合したセラミック組成物を、昇温速度: $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 、 $1600^\circ\text{C} \cdot 2$ 時間保持の条件で焼成した試料の微構造を金属顕微鏡にて 50 倍で観察した写真を表 3.4 に示す。写真中に黒く見えるのが気孔である。写真から全試料とも十分に緻密化していることがわかるが、さらに詳しく観察すると焼結助剤組成が#4~#8 の試料は気孔径が小さく数も少ないこと、焼結助剤組成が#0、#2 のものは気孔径が大きいこと、焼結助剤組成が#9 のものは気孔径は小さいが数が多いことがわかる。また、ムライト割合が多いものほど気孔数及び量が少なくなることがわかる。焼結助剤の組成という観点からみると、焼結助剤中の SiO_2 含有量の多い組成ほど気孔径は小さくなり、焼結助剤が同一組成の場合には焼結助剤の割合が少ないものほど気孔数が少なくなることがわかる。この原因として、溶融開始温度が低い焼結助剤#0、#2 では気泡を取り込み易いことが考えられる。実際に焼結過程を高倍率で直接観察する方法によって気孔の生成メカニズムは判明すると考えられるが、現時点では装置的に困難である。

(2) 焼結助剤組成及び焼成温度と微構造

#700、#724、#728 の組成の試料について、1600℃、1650℃(それぞれ 120 分間保持)で焼成した場合の焼成収縮曲線を図 3.14、図 3.15 に、また微構造を表 3.5、表 3.6 に示す。図 3.14 から 1600℃焼成では、#700 は保持中に若干膨張する傾向がみられ、#724 では膨張はなく理想的な焼成収縮挙動を示している。#728 はこの温度では焼結が完了していない。また図 3.15 から 1650℃焼成では、#700 は 1600℃の時よりさらに大きな膨張を示し、#724 にも多少膨張の傾向が認められる。#728 は 1600℃では焼結収縮が完了していなかったが、1650℃ではほぼ焼結は完了している。

続いて、表 3.5 に示す低倍率の微構造の観察から、#700 は 1600℃焼成に比べ 1650℃焼成で著しく気孔径が拡大していることがわかる。#724 でも同様の傾向が認められるが、#728 では気孔径はほとんど変化がない。また表 3.6 に示す高倍率での観察から#700 は#724 及び#728 と比較し、1600℃及び 1650℃焼成によってムライト粒子が著しく成長しているとともに粒子形状が角張っていることがわかる。^{4,6)}#724 でも 1650℃焼成によって、ムライト粒子が成長しているのが認められる。一方、#728 では 1600℃及び 1650℃焼成でムライト粒子の形状・大きさの変化は少ないことがわかる。さらに、表 3.6 に示した微構造の写真から、ムライト粒子間のガラス相部分の面積を求めたところ、表 3.7 のような結果が得られた。化学量論組成のムライトの密度が 3.14g/cm³、図 3.12 から#0 焼結助剤成分のガラスの密度が 3.08g/cm³であることから、#700 では体積にして 30%強のガラス相が存在することが予想されるが、1600℃及び 1650℃の焼成温度においてガラス相の割合は 20%及び 14%となっており、焼成時にムライト粒子表面へのムライトの析出に消費されたものと考えられる。このことは、Al₂O₃-SiO₂-MgO 三成分状態図から、#0 焼結助剤成分の融液にムライトが溶解した場合の初晶はムライト領域となることがわかり、ムライトが析出することによってガラス成分が減少することが裏付けられる。#724 では予想値 28%とかなり良い一致をしている。また#728 では、予想値 28%を上回り 32%となっている。この原因としては、#8 焼結助剤成分の融液へムライトは溶解したが、溶解量より少ない再析出しか起こらなかったため、ガラス相が増加したと考えられる。以上述べた焼成収縮挙動と微構造の関係を参考図に示す。また、焼結助剤成分中の SiO₂ 量に着目すると、焼成温度 1600℃～1650℃では、SiO₂ 量が多い焼結助剤を用いた系ほどガラス相量の変化が少なく、特に#728 ではどちらの焼成温度でも 32%と全く同一であった。ここで、ガラス相からムライトが析出する際には、体積変化を伴うため、析出が少ないと同時にこの析出量の焼成温度に対する変化が小さく、ガラス量の変動が小さい組成ほど高い寸法安定性を得ることが容易であると考えられる。

このような観点から、#8 焼結助剤を用いた系では、1600℃～1650℃の範囲でムライトの粒成長は抑制され、気孔径、気孔量の変化がなく、ガラス相の量も一定であることから、焼結助剤組成としては、#8 の組成が最適であると考えられる。

3.3.7 最適焼結助剤(#8)を用いた系での焼成条件の検討

図 3.16 に、#8 焼結助剤を用い、ムライト量を 70、72 及び 75wt%としたムライトセラミックス

(#708、#728、#758) について、1600℃、1620℃、1650℃でそれぞれ 120 分間保持した場合の焼成収縮曲線を図 3.16 に、またそれぞれの微構造を表 3.8 に示す。図 3.16 から、焼成収縮の観点からは、いずれの組成とも特に膨張傾向は認められず 1620℃～1650℃での焼成により寸法の安定した焼結体が得られることがわかる。この結果と表 3.8 に示す微構造から、#708 は 1620℃～1650℃の焼成温度が適しており、#728 及び#758 では 1600℃～1650℃の焼成温度が適していることがわかる。さらに#708、#728 及び#758 とも、表 3.8 に示す 1700℃、保持なしの微構造から、実際の製造工程で 1650℃を一時的に越えても、目立った変化は認められないと考えられることから、焼成工程でのマージンは大きいと考えられる。

3. 4 結 言

低誘電率・低熱膨張率のムライトを主成分とするムライトセラミックスを用いて高寸法精度多層基板を得るため、焼結助剤組成、ムライト／焼結助剤の配合割合、セラミック組成及び焼成条件が焼結収縮挙動及び微構造に及ぼす影響について検討し、以下の結果を得た。

(1) コージェライト組成の焼結助剤とムライトとから成る材料系では、ムライト／焼結助剤=70/30(wt%)においては焼成中に一時膨張する傾向がある。ムライト割合を増加させることで膨張はなくなるが、比誘電率も増加する。

(2) コージェライト+余剰 SiO₂ 組成の焼結助剤とムライトから成る材料系では、余剰 SiO₂ 割合が 40～80wt%、ムライト／焼結助剤=70/30～75/25 の範囲で単純な焼結収縮挙動を示すとともに緻密な焼結体が得られる。比誘電率は SiO₂ 割合の多いものほど低下する。

(3) コージェライト+ 80wt%余剰 SiO₂ の焼結助剤が 25～30wt%、残りがムライトより成る組成物を、1600℃～1650℃の範囲内の一定温度で 2 時間保持する焼成条件によって、安定した収縮率及び微構造の変化が少なくプロセスマージンが大きな焼結体が得られる。すなわち、セラミック配線基板の製造プロセスに適用可能な低誘電率・低熱膨張率・高寸法精度のムライトセラミック材料としては、コージェライト+ 80wt%余剰 SiO₂ の焼結助剤が 25～30wt%、残りがムライトである組成が適切であることがわかる。

表3.1 実験に使用した原料粉末の粒径,純度

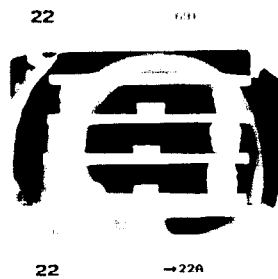
原料	ムライト	α -石英	アルミナ	炭酸マグネシウム
化学式	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\alpha\text{-SiO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
平均粒径 (μm)	2.7	1.5	0.8	3.2
湿式法 組成分析 (wt%)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdots 75.96$ $\text{SiO}_2 \cdots 23.76$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdots 0.09$ $\text{Na}_2\text{O} \cdots 0.17$	$\text{SiO}_2 \cdots 99.6$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdots 99.84$	$\text{MgO} \cdots 42.49$ $\text{CaO} \cdots 0.31$ 灼熱減量:52%

表3.2 焼結助剤の組成

焼結助剤 の種類	ムライト:余剰SiO ₂ (wt%)	原料の配合割合 (wt%)		
		アルミナ	石英	炭酸マグネシウム
#0	100 : 0	34.86	51.36	31.98 (13.78)
#2	80 : 20	27.89	61.09	25.58 (11.02)
#4	60 : 40	20.92	70.82	19.19 (8.27)
#6	40 : 60	13.94	80.54	12.79 (5.51)
#8	20 : 80	6.97	90.24	6.40 (2.76)
#9	10 : 90	3.47	95.14	3.20 (1.38)

表3.3 試料No.と焼結助剤種類及びムライト配合割合

焼結 助剤の種類 \ ムライト	70 (wt%)	72	75	80
#0	700	-	750	800
#2	702	722	752	-
#4	704	724	754	-
#6	706	726	756	-
#8	708	728	758	-
#9	709	729	759	-



写真撮影した試料

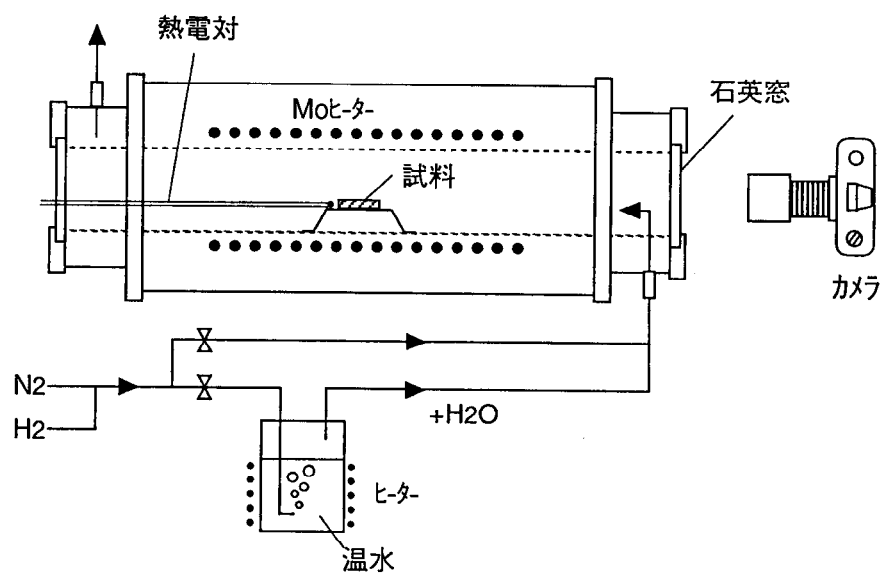


図3.1 実験に用いた電気炉

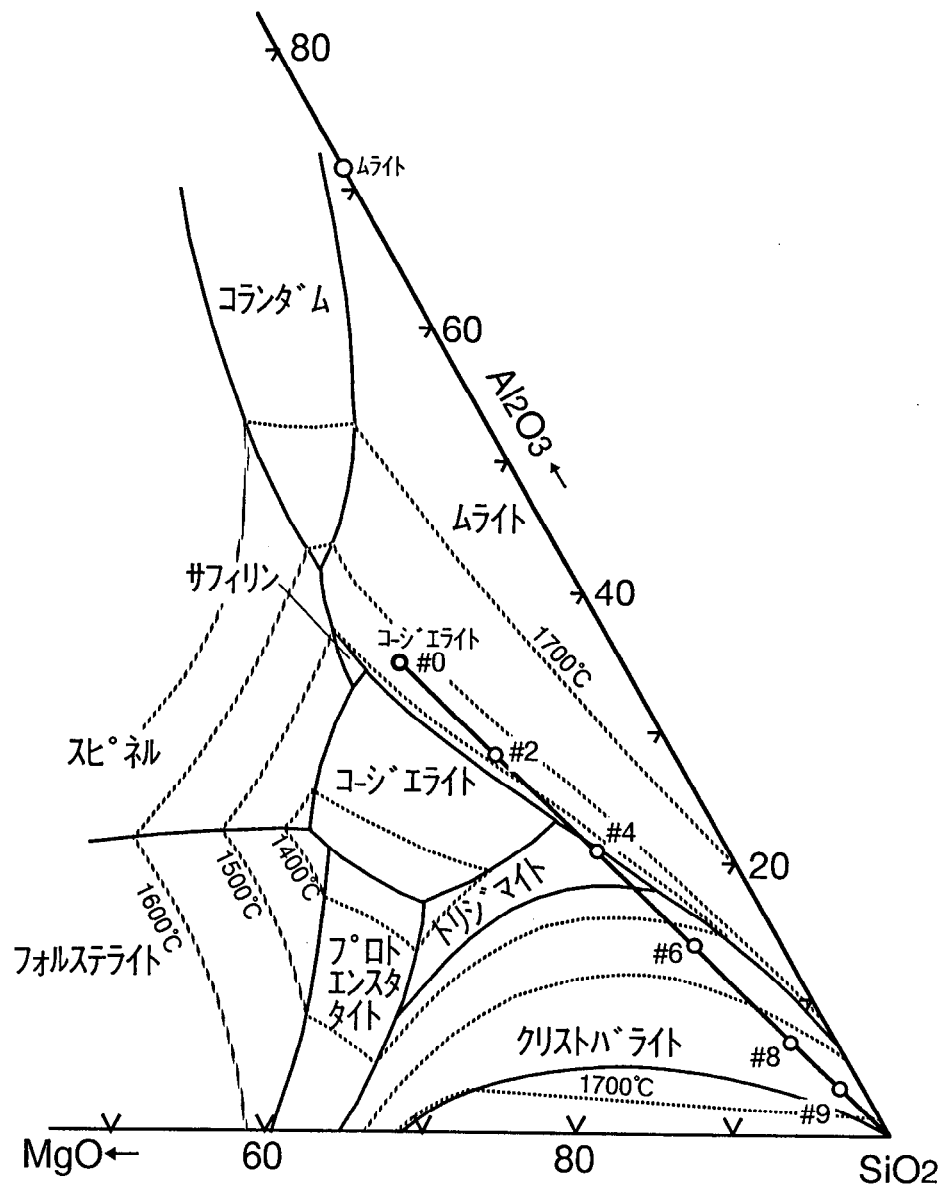


図3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ 3 成分系状態図と焼結助剤組成

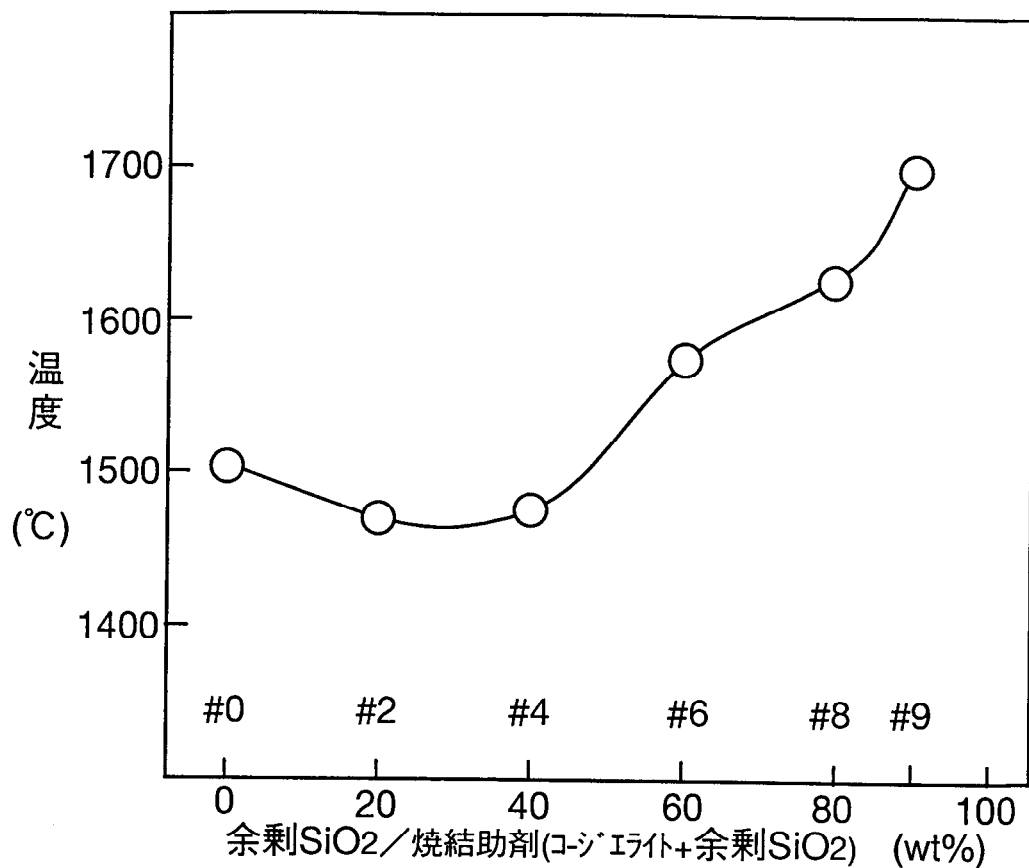


図3.3 焼結助剤中の余剰SiO₂量と熔融温度の関係

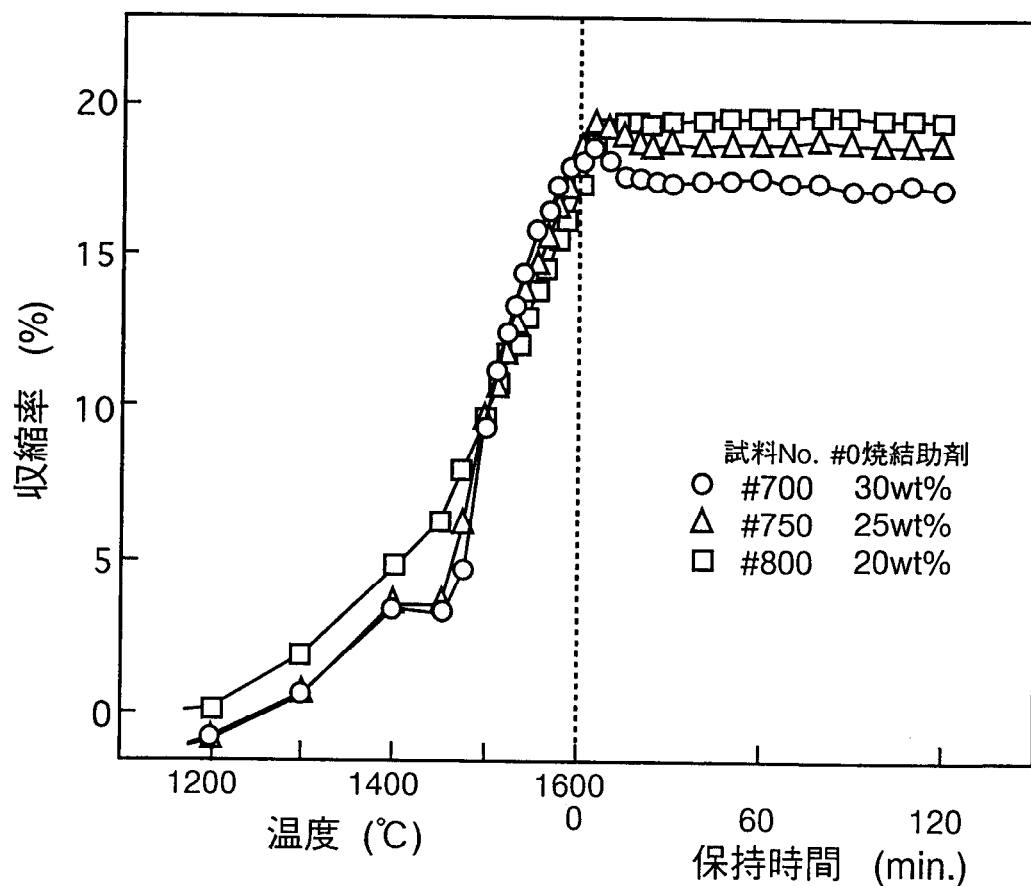


図3.4 μライト/#0焼結助剤比と焼結収縮曲線の関係

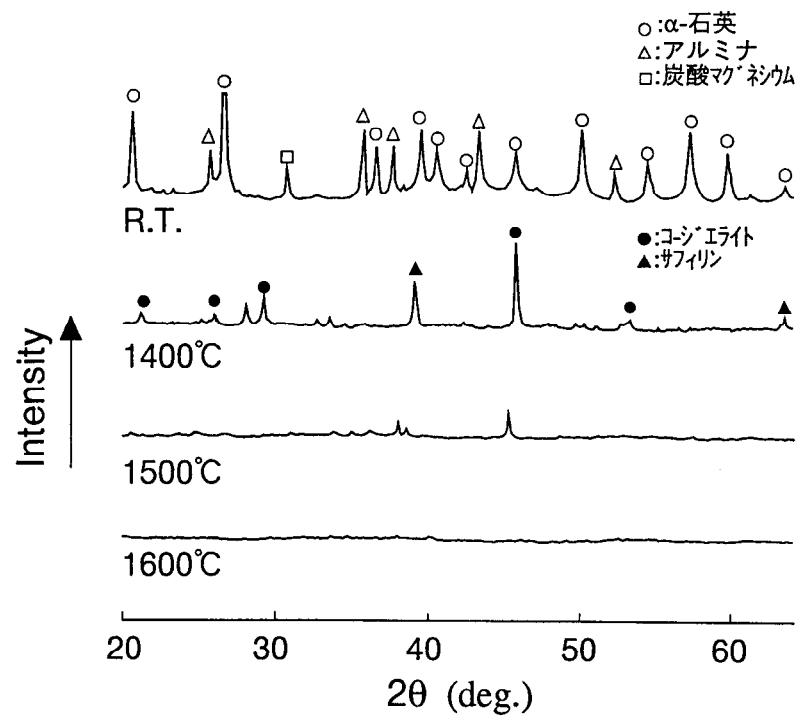


図3.5 #0焼結助剤(コシエライト組成)の高温X線回折

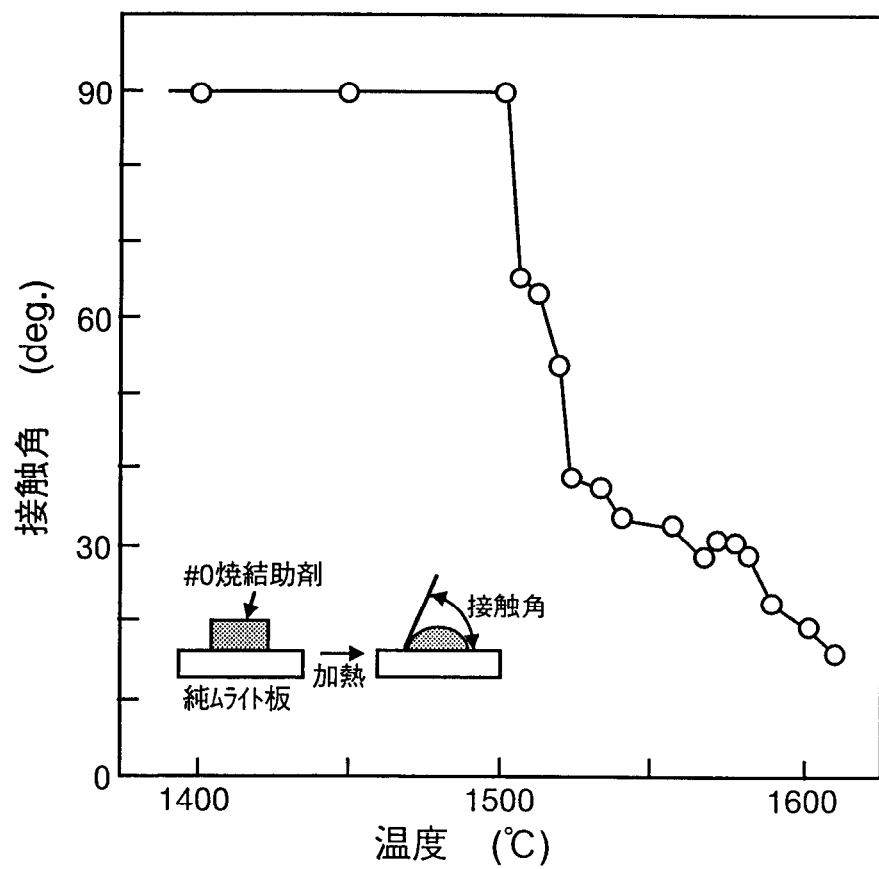


図3.6 #0焼結助剤とアルミナとの接触角の温度変化

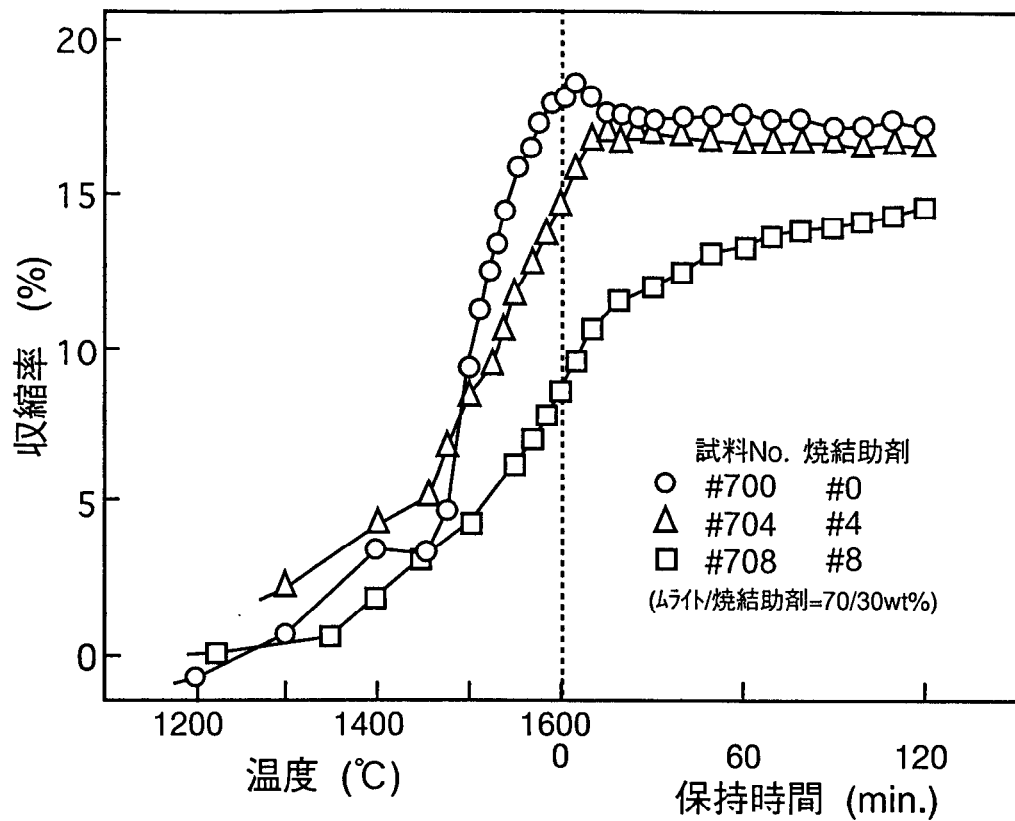


図3.7 焼結助剤組成(#0,#4,#8)と焼結収縮曲線の関係

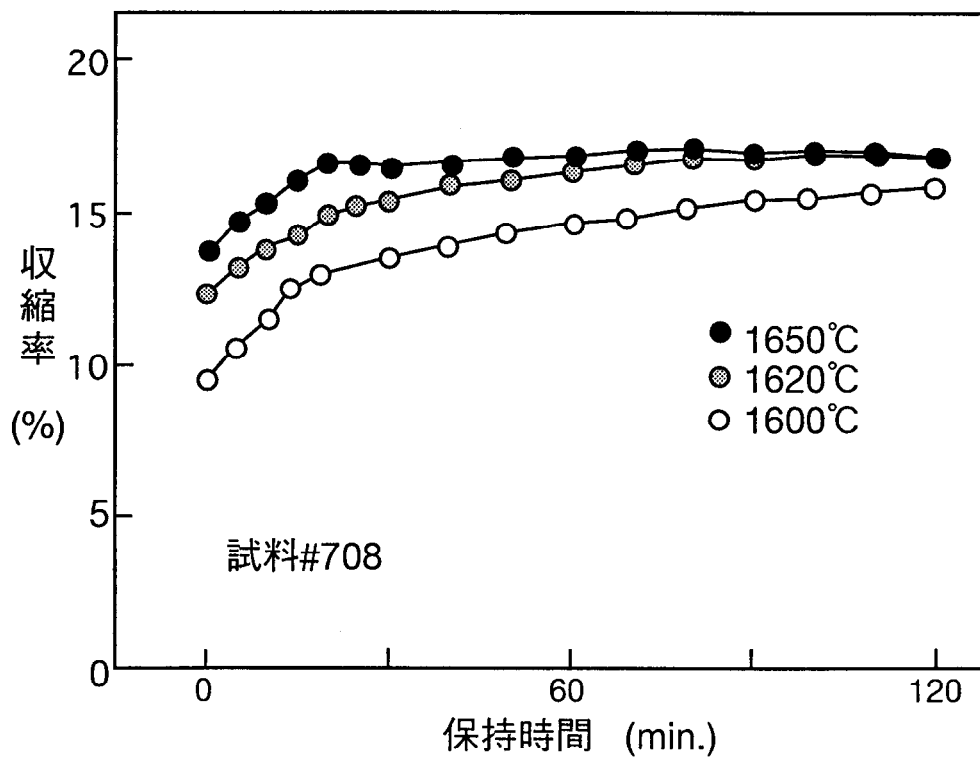


図3.8 保持温度の焼成収縮曲線への影響

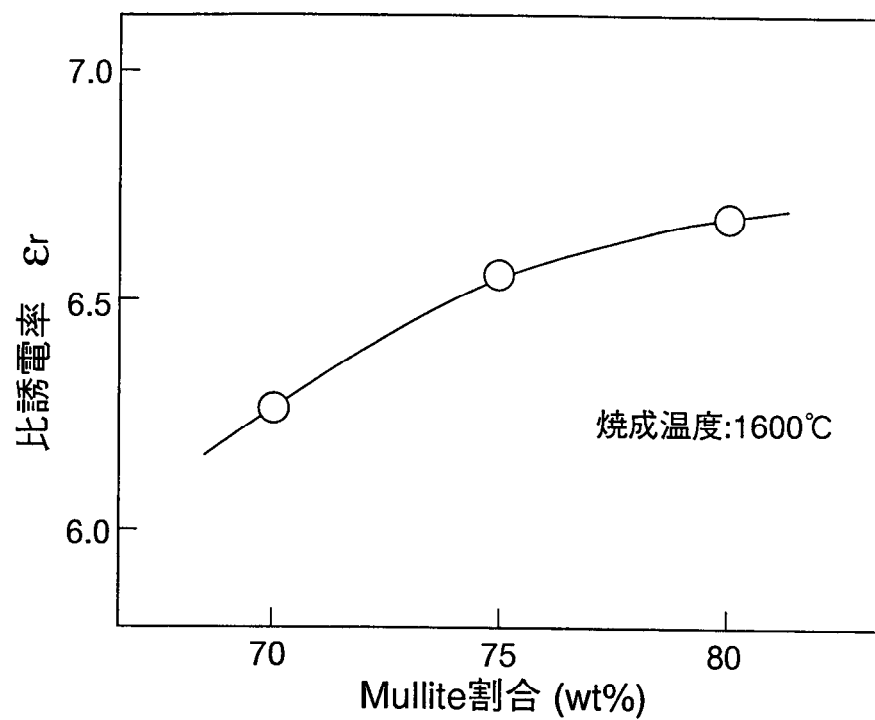


図3.9 ムライト/#0焼結助剤比と比誘電率の関係

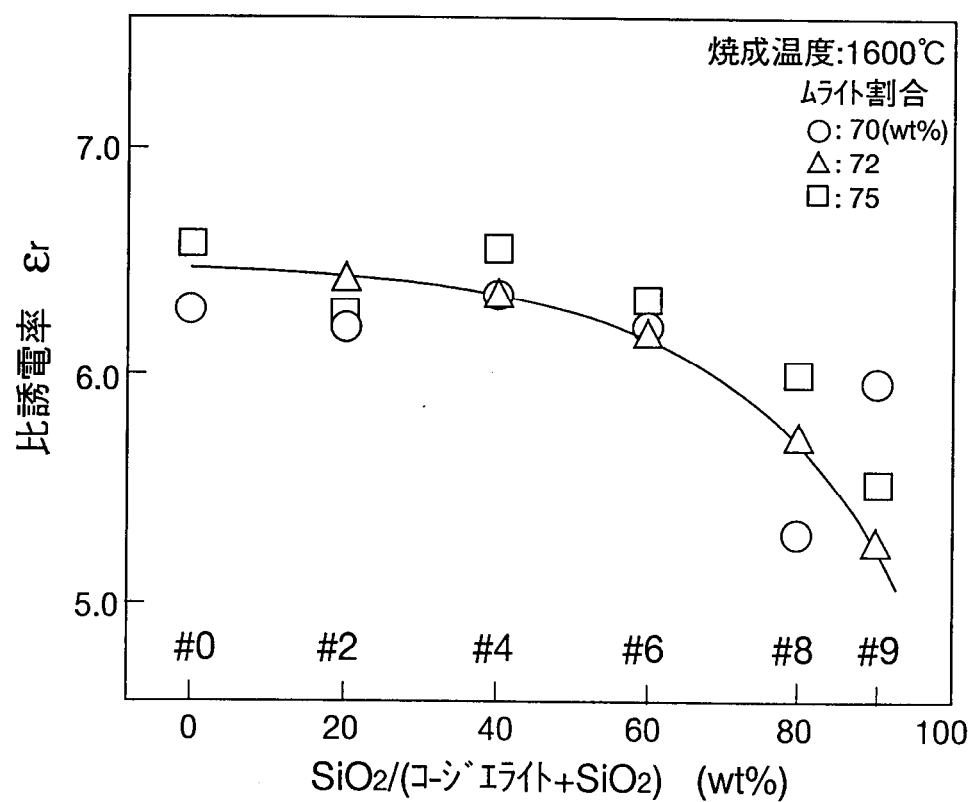


図3.10 焼結助剤(コージイライト+ SiO_2)組成と比誘電率の関係

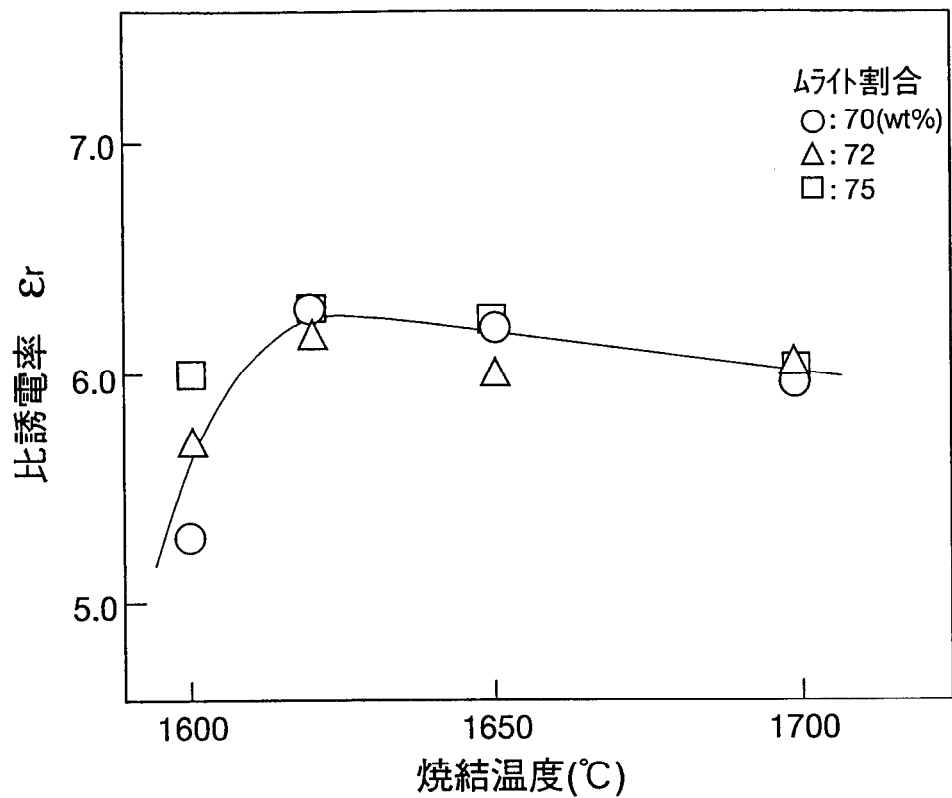


図3.11 焼成温度と比誘電率の関係(焼結助剤:#8)
(保持時間 1600,1620,1650°C:120分,1700°C:0)

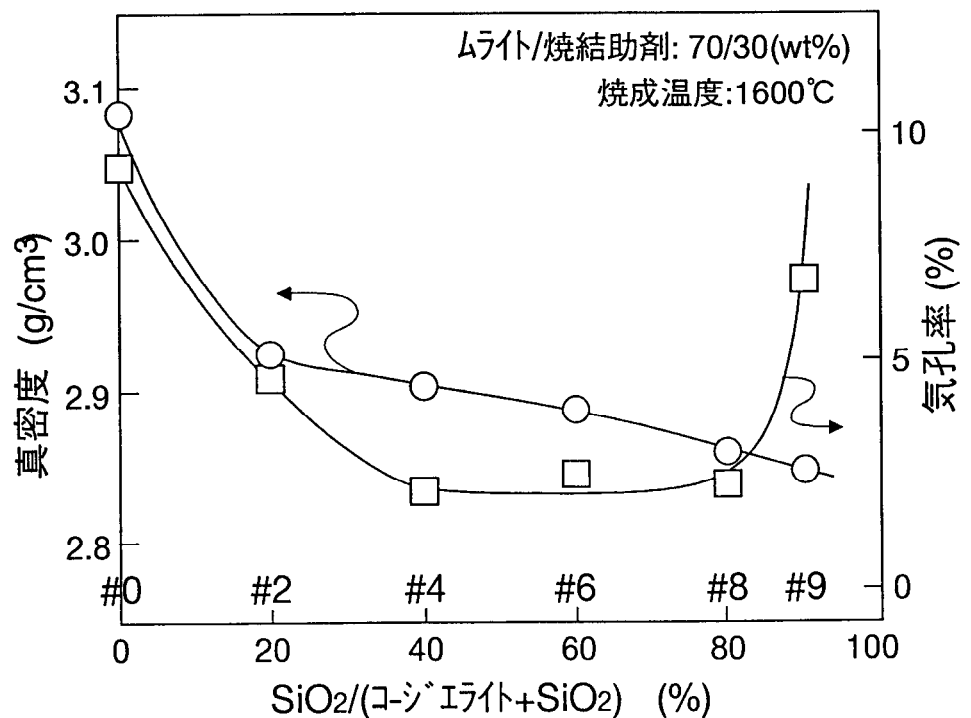


図3.12 焼結助剤(コジ Eライト+ SiO_2)組成と真密度及び気孔率の関係

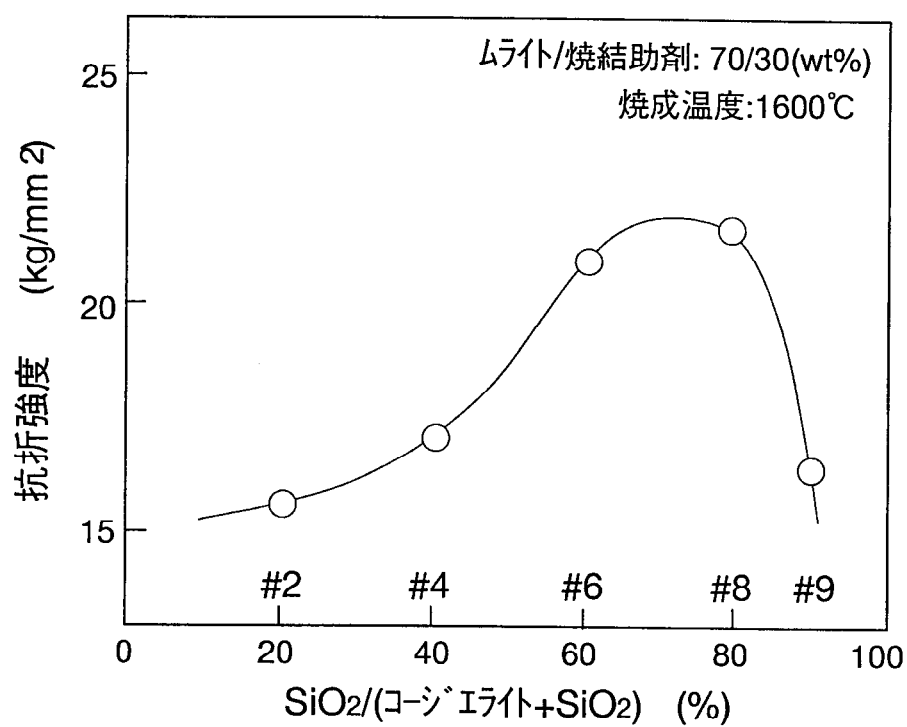
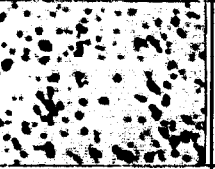
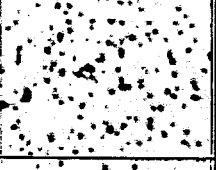
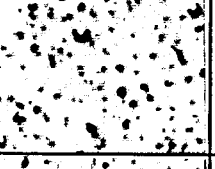
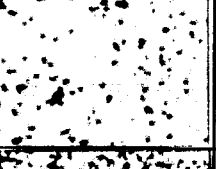
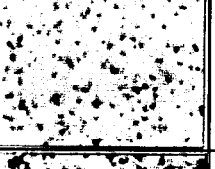
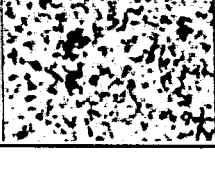


図3.13 焼結助剤(コージエライト+SiO₂)組成と抗折強度の関係

表3.4 ムライトセラミックスの組成と微構造

ムライト/ 焼結助剤 組成 (wt%)	70/30	72/28	72/25	80/20
#0		-		
#2				-
#4				-
#6				-
#8				-
#9				-

( 0.1mm)

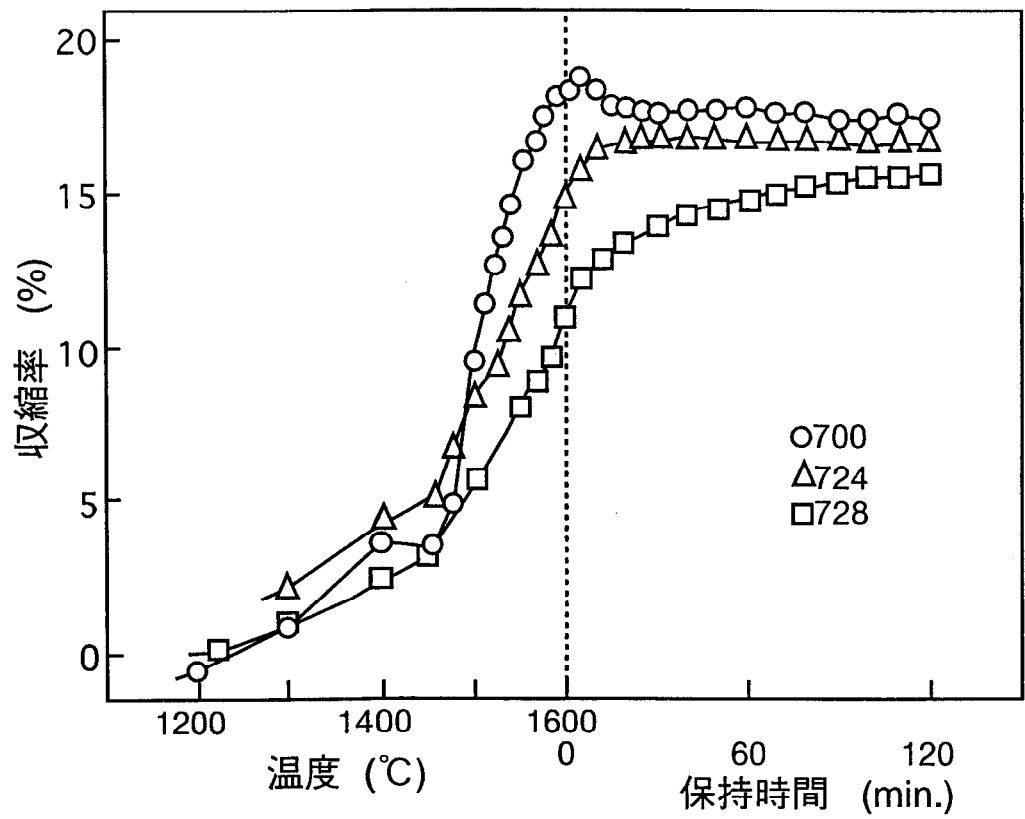


図3.14 焼成収縮曲線(1600°C,120分保持)

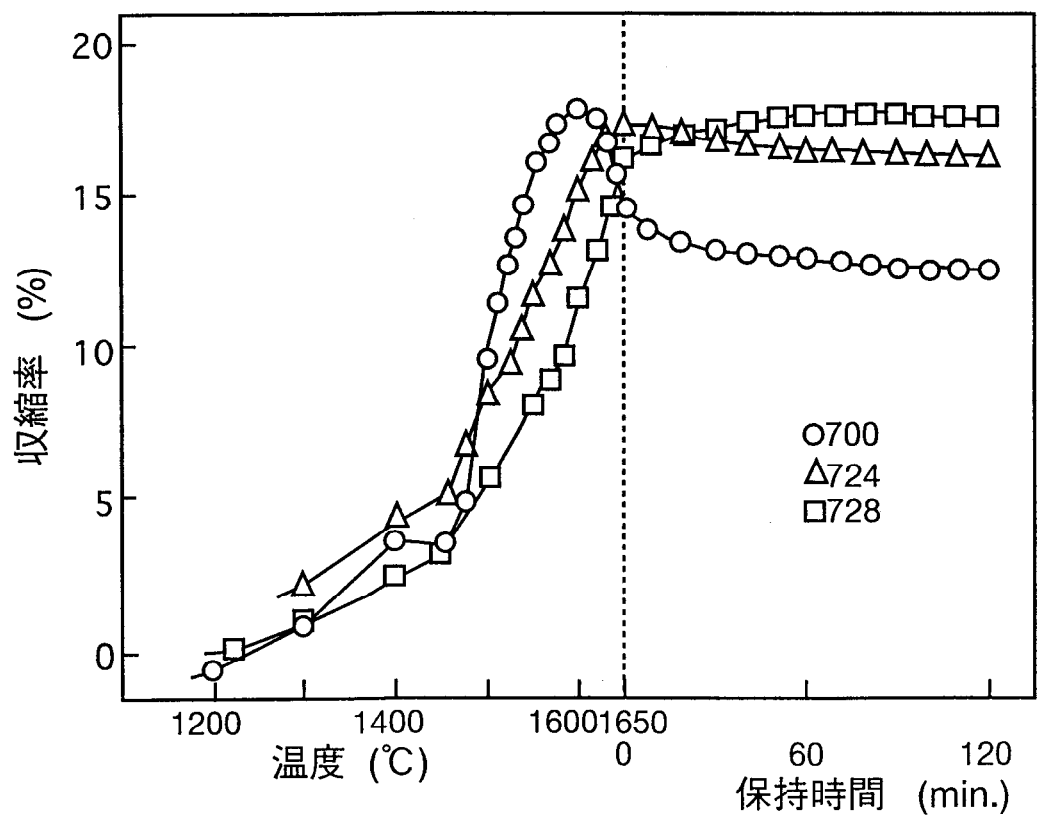


図3.15 焼成収縮曲線(1650°C,120分保持)

表3.5 焼成温度と微構造 (┐ 0.1mm)

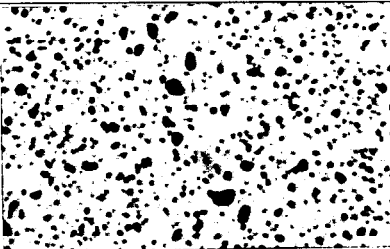
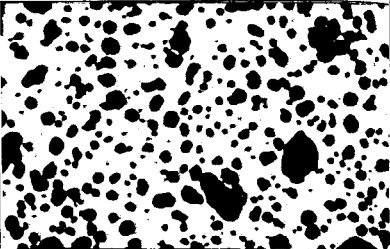
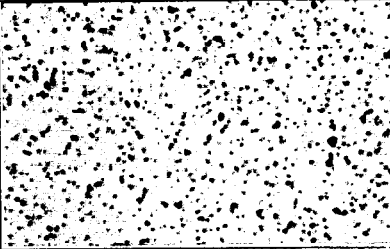
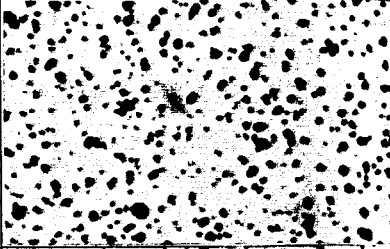
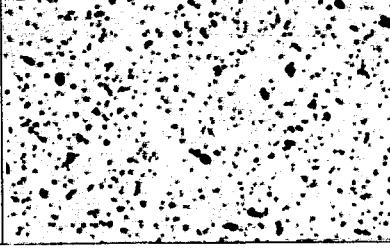
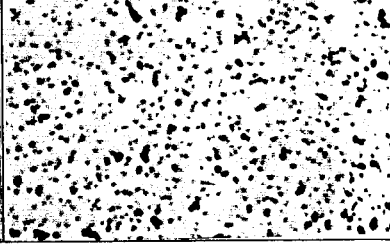
組成 \ 焼成温度	1600℃	1650℃
#700 ムライト/焼結助剤:70/30(wt%) 焼結助剤#0		
#724 ムライト/焼結助剤:72/28(wt%) 焼結助剤#4		
#728 ムライト/焼結助剤:72/28(wt%) 焼結助剤#8		

表3.6 焼成温度と微構造 (┐ 10μm)

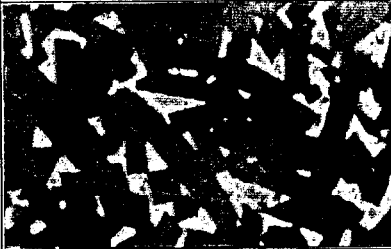
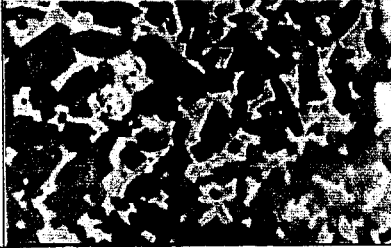
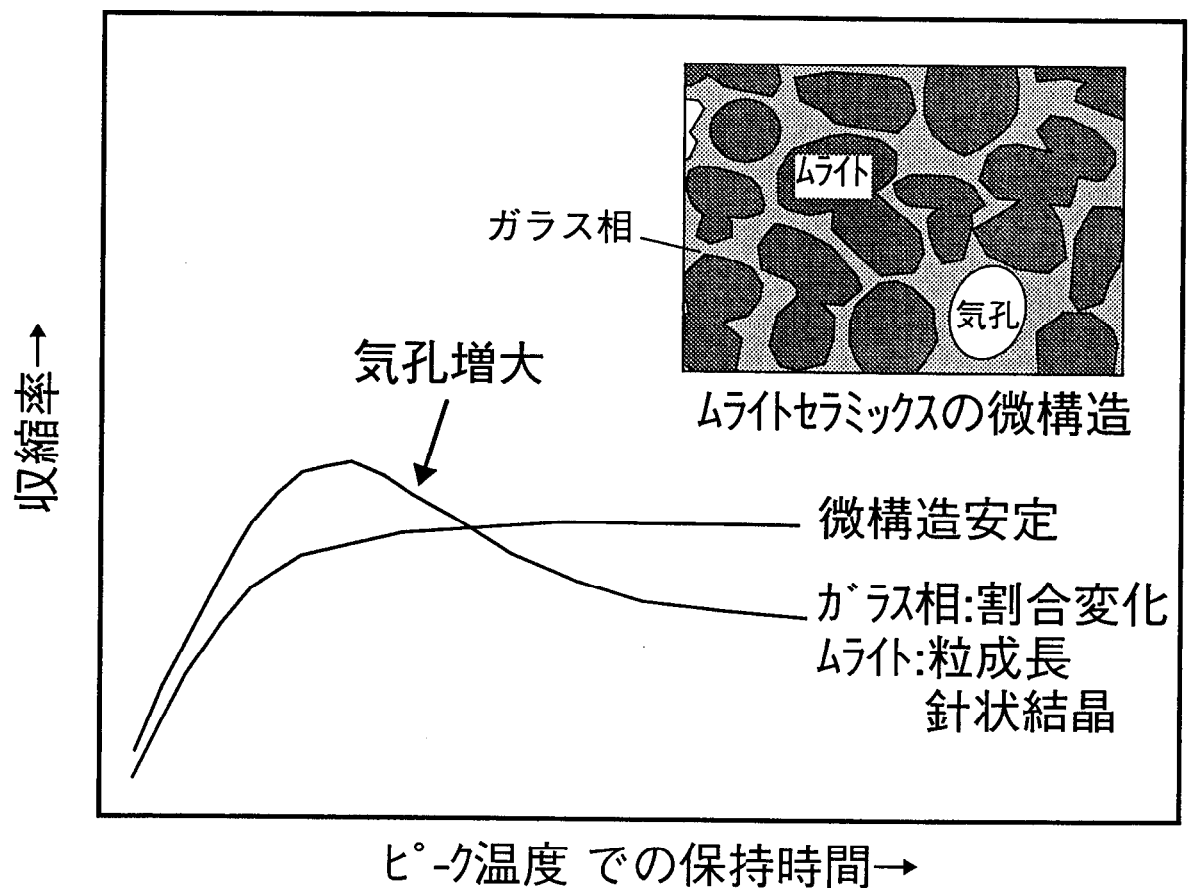
組成 \ 焼成温度	1600℃	1650℃
#700 ムライト/焼結助剤:70/30(wt%) 焼結助剤#0		
#724 ムライト/焼結助剤:72/28(wt%) 焼結助剤#4		
#728 ムライト/焼結助剤:72/28(wt%) 焼結助剤#8		

表3.7 微構造写真から求めたガラス相の割合

組 成	1600℃	1650℃
#700	20%	14%
#724	22%	28%
#728	32%	32%



参考図 焼成収縮挙動の安定性と微構造の関係

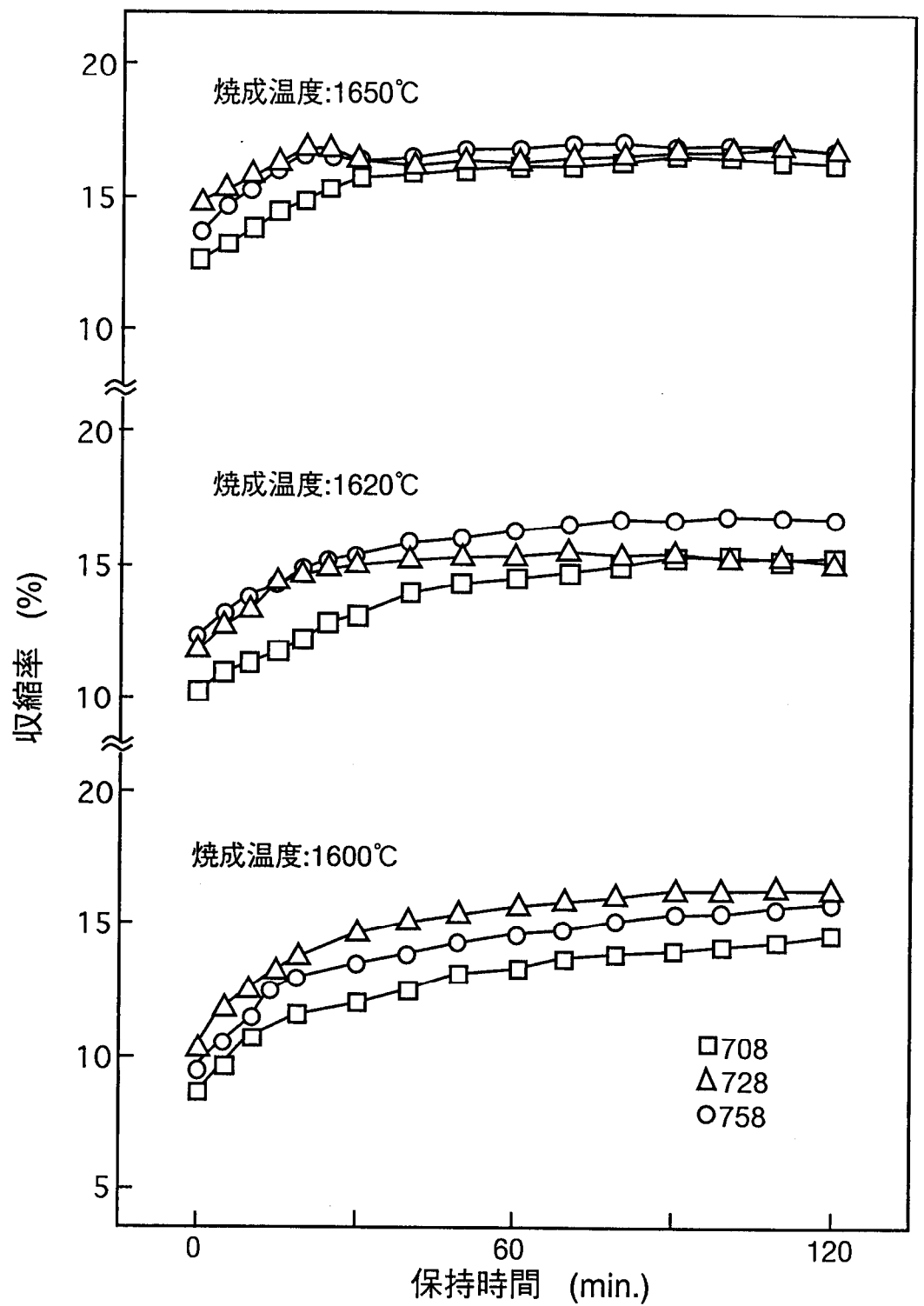
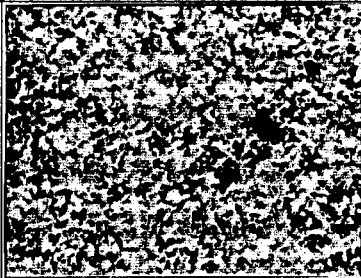
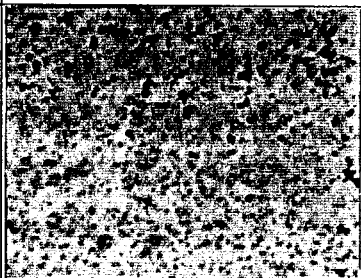
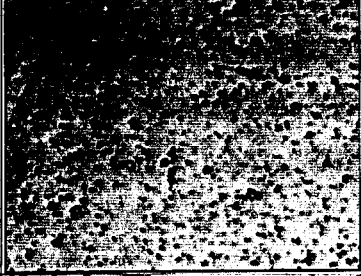
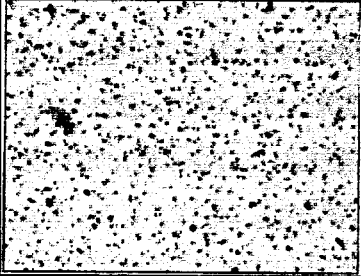
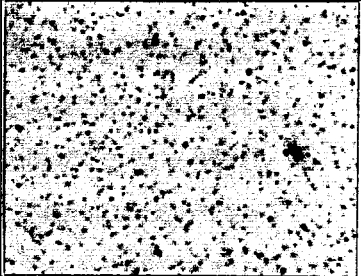
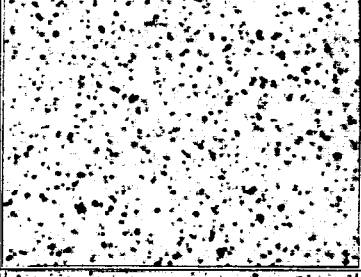
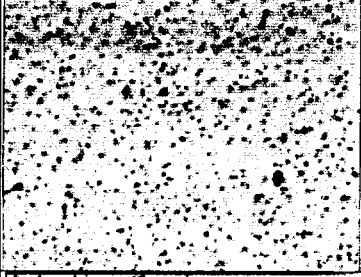
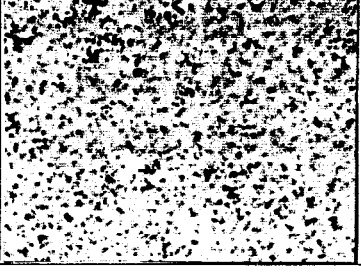
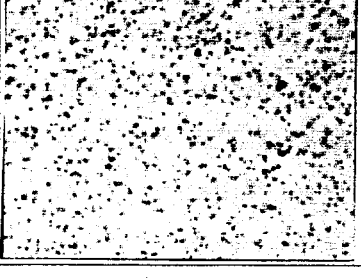
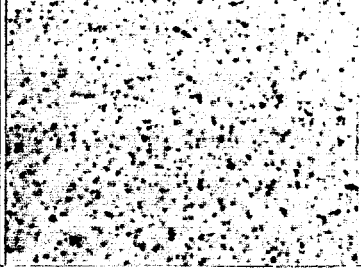


図3.16 ヒーク温度保持時の焼成収縮曲線(各温度120分保持)

表3.8 焼成温度と微構造 (□ 0.1mm)

組成 焼成条件	#708	#728	#758
1600℃ 120分保持			
1620℃ 120分保持			
1650℃ 120分保持			
1700℃ 保持なし			

第4章 導体材料とセラミック材料との焼成収縮の整合

4. 1 はじめに

前章で、焼成プロセスが変動しても同一の収縮率となる、ムライト粒子と Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 系焼結助剤から成るムライトセラミックスを開発した。本章では、前章で開発したムライトセラミック材料と同時焼結させて、高寸法精度のセラミック配線基板を得るための配線導体材料の開発について述べる。セラミック配線基板の高寸法精度化は、セラミックスの収縮率がそのままセラミック配線基板の収縮率となるようにすることが基本である。なぜならば、セラミック配線基板内の各位置でセラミックスに対する配線密度が異なる、また基板の種類でセラミックスに対する全配線量が異なるため、導体材料の収縮率がセラミックスのそれと差がある場合には、基板内の各位置及び基板種類で収縮率が異なることになる、すなわち基板内及び基板間で収縮率がばらつき高寸法精度のセラミック配線基板とはならない。一般的には、導体材料の収縮率をセラミックスのそれと同じにすれば高寸法精度なセラミック配線基板となると考えられるが、その他にどのような焼結特性が必要であるかについては明確にされていない。

そこで、始めに配線導体材料に求める焼結特性を明らかにするためにセラミック配線基板の反り発生メカニズムを解明し、そこから得た知見をもとにムライトセラミックスと同時焼結するための導体材料を開発することとした。

以下、セラミック配線基板の反り発生メカニズムの解明及びムライトセラミック配線基板用導体材料の開発について述べる。

4. 2 セラミック配線基板の反り発生のメカニズムの解明

4.2.1 緒言

セラミック配線基板は高速処理用 LSI チップを搭載する回路基板として用いられるが、近年 LSI チップが高性能化・高集積化されるにつれて、LSI を搭載するセラミック配線基板にも従来以上の微細配線による配線の高密度化、より高い寸法精度と平坦性が要求されるようになってきた。しかしながら、配線の高密度化に伴うセラミックスに対する導体金属の割合の増加によって両者の焼結特性の差が顕在化し、従来以上の寸法精度の確保と、平坦性の確保すなわち反りを低減することがますます困難になってきている。

一般的に反りは導体材料の焼結挙動をセラミック材料に近付けることで抑制ができると考えられるが、反りは材料系及びプロセスと密接に関係しており、その抑制も経験的なものであることからこれまでセラミック配線基板の反りメカニズムについての報告はほとんどなく、セラミック配線基板の導体材料に関する報告はほとんどがメタライズ強度に関するものである。¹⁻⁹⁾ そこで、W を導体材料とするアルミナセラミック配線基板について、グリーンシート、W 導体材料及び配線基板の焼成収縮挙動を直接観察することによって反り発生メカニズムを明確にし、導体材料を開発する際の、反り低減のための指針を得ることとした。

4.2.2 試料及び実験方法

試料： 実験には、アルミナセラミックスとタングステン(W) 導体から成るセラミック配線基板(焼成温度 1560℃)を用いた。アルミナセラミックスの組成は、アルミナ粉末(96wt%)と焼結助剤としてのシリカ-カルシア-マグネシア系混合粉末(71wt%SiO₂-25CaO-4MgO)である。W 導体は、W 粉末(平均粒径 0.5、1.0、2.0μm の混合粉末)とビヒクル(印刷ペースト化用:有機溶剤+バインダ)からなる W 導体ペーストを用いた。

実験方法： 反り挙動観察用実験には、上記セラミック組成のグリーンシート(バインダ;ポリビニルアルコール)を用いて、W 導体ペーストを印刷(膜厚:18μm)したグリーンシート及び印刷無しグリーンシートを W 印刷面が表面となるように積層したモデル基板サンプル(36×10×1mm)を用いた。また焼結収縮率測定には、グリーンシート積層体(36×10×1mm)、W ペースト乾燥物(85℃乾燥、20×20×5mm)及び W 導体ペースト中の W 粉末と同じ充填率となるようにプレス成形した種々の粒径の W 粉末(高純度化学製;純度 99.9%)の圧粉体(12mmφ×8mm;充填率 30%)を用いた。

試料の焼成には、図 4.1 に示す透明石英製視窓のついたモリブデンヒータの電気炉を用いた。焼成時の雰囲気は、昇温時は窒素と水素を 3:1 の割合で混合したガスを所定量の水蒸気が含まれるように温度制御した温水中を通過させて、窒素、水素及び水蒸気の混合雰囲気とし、また降温時は窒素と水素の混合雰囲気とした。収縮率及び反り量は、昇温(200℃/h)時の電気炉内のサンプルを石英製視窓から写真撮影し、フィルムに写ったサンプルの寸法及び形状を測定することによって求めた。W 板と焼結助剤組成物の融液との濡れ性の評価は Sessile drop 法で行ない、ボールミル混合した焼結助剤粉末の圧粉体(3mmφ×3mm)を表面研磨した W 板上に置き、電気炉で昇温(200℃/h)しながら写真撮影を行ない、フィルムに写った圧粉体溶融物と W 板との接触角を求めた。

4.2.3 実験結果及び考察

(1) 基板反り挙動及びグリーンシート・W ペーストの収縮挙動と PH₂O/PH₂ 依存性

図 4.2 に、グリーンシート表面に W 導体ペーストが印刷されたモデル基板サンプルを、PH₂O/PH₂ が 0、0.4、0.55 の各雰囲気中で焼成した時の反り挙動を観察した結果を示す。反りは 900℃で既に発生しており PH₂O/PH₂によらず反りの形状は下に凸である。温度が上がるにつれて反り量は小さくなり 1200~1400℃で反りはほぼ 0 となる。さらに、温度が上がるにつれ 1450~1530℃で反り形状は逆転して上に凸となる。続いて、1530~1560℃で反りの方向が再び逆転して下に凸となる。このように昇温時の反り挙動の変化過程において傾向は PH₂O/PH₂に依存しないが、変化の度合は水蒸気の有無で違いがみられ PH₂O/PH₂が 0 の時が最も顕著である。

一般的に図 4.2 の反りの発生原因として、グリーンシートと W ペーストの昇温時の収縮率に差があることが考えられる。そこで、PH₂O/PH₂ が 0、0.4、0.55 の各雰囲気中で焼成した時のグリーンシート及び W ペーストの昇温時の収縮挙動の観察を行なった。結果を図 4.3 に示す。グリーンシートの収縮挙動は雰囲気中の PH₂O/PH₂の影響を受けないことがわかる。一方、W ペーストは雰囲気中の PH₂O/PH₂の影響を受け PH₂O/PH₂が 0、0.4、0.55 の順で収縮率が小さくなる。また、グ

グリーンシートとWペーストの収縮率を比較すると、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0では1420℃まで、また $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0.4及び0.55では1300℃まではWペーストの方が収縮率が高いが、それ以上の温度ではグリーンシートの方が収縮率が高いことがわかる。図4.3の結果から材料の収縮率差に基づく反りの形状としては、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0では1420℃まで、また $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0.4及び0.55では1300℃までは下に凸となりそれ以上の温度では上に凸となることが予想される。そこでこの点を確認するために、図4.2と図4.3から $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0、0.55についてアルミナグリーンシート及びWペーストの収縮曲線と反り変化のデータをプロットすると図4.4、図4.5となる。図4.4から、1420℃付近まではグリーンシートとWの収縮率差によると考えられる下に凸の反りの形状となっており、また1420℃以上では予想される上に凸の反り形状になっている。しかし、1530℃以上の温度で反りの方向が逆転しており、この現象はグリーンシートとWペーストの収縮率差では説明ができない。同様に図4.5から、1320℃付近までの反り形状はグリーンシートとWペーストの収縮率差による下に凸の反り形状、また1320℃以上では上に凸の反り形状となっているが、1530℃以上の温度で収縮率差では説明ができない反り方向の逆転が起きている。

また、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0では1420～1530℃までの反り量、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0.55では1320～1530℃までの反り量において、収縮率差が小さい $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ の方が大きくなっており、グリーンシートとWペーストの収縮率差と対応していない。同様に、上述した1530℃以上の温度で反りの方向が逆転することも図4.3の収縮率差からは説明ができない。従って、グリーンシートとWペーストの収縮率が一致する温度以上、すなわち $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0では1420℃以上、また $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0.4及び0.55では1300℃以上の反り挙動については、材料単独の収縮のほかにグリーンシートとWペースト間の相互作用があると考えられる。

(2) W粉末の収縮挙動と $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ 依存性

(1)で述べたように、Wペーストの収縮変化は焼成時の $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ の影響を受ける。そこで、Wペーストに使用される平均粒径が0.5 μm 、1.0 μm 及び2.0 μm の各W粉末の圧粉体の焼結収縮率と $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ の関係を調べた。結果を図4.6に示す。各粒径のW粉末とも、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0の雰囲気の方が収縮量が多いこと、また平均粒径が2.0 μm のW粉末はほとんど $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ の影響を受けないが0.5 μm 、1.0 μm では大きく影響を受けることがわかる。従って、図4.3のWペースト収縮挙動の雰囲気依存は、主に粒径2.0 μm 未満のW粉末によっていることがわかる。

続いて、図4.7に雰囲気中の $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0と0.55の時の、Wペーストの焼結状態を示す。 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0.55のWペーストでは、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0の時と比較し0.5 μm の微粒が減少しW粒子が粒成長し強固な結合が起きていることがわかる。図4.6の結果と合わせると、焼成雰囲気中の H_2 はW粒子の緻密化を促進するが粒成長を抑制する、一方 H_2O はW粒子の緻密化を抑制するが粒成長を促進するものと考えられる。ここで、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が0.55の場合に粒成長が促進されるにもかかわらず緻密化が抑制される点については以下のように考えられる。Wは雰囲気中の H_2O と反応して、 $\text{WO}_3(\text{s})$ と $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ を形成する。これらはそれぞれ固相及び気相であることから、W粉末の焼結における物質移動機構としては、表面拡散と蒸発-凝縮であると予想される。この機構によって

焼結が進行した場合には緻密化は抑制され、その結果として収縮量は小さくなる。

(3) グリーンシート中の融液と W との濡れ性

(1)で述べた W ペーストの収縮挙動に影響を与えられる要因の一つに、グリーンシートの焼結過程で発生する液相がある。この液相は焼結過程で W 導体側に浸透した後冷却過程でガラス相となり、セラミックスと導体材料を接着する。アルミナグリーンシートの焼成過程で発生する液相は、焼結助剤融液に固相で存在するアルミナ粒子が溶解した組成である。そこで、焼結助剤成分に種々の割合でアルミナ粉末を加えた圧粉体を W 板上に置き、昇温時の溶融状態を測定した。アルミナの添加量が 0~7wt% 及び 50wt% 以上の組成のものは 1560℃でも液滴とならない。アルミナの添加量が 15~40wt% の圧粉体の接触角の温度変化を図 4.8 に示す。アルミナ 15~30wt% 添加圧粉体の接触角は 1380℃で約 20 度となり、さらに温度が上がって 1560℃となっても同じ接触角を示す。一方、アルミナ 40wt% 添加圧粉体の接触角は 1380℃で約 20 度となるが、さらに温度が上がるとともに大きくなり 1560℃で約 40 度となる。このアルミナ 40wt% 添加圧粉体の昇温時の形状の変化は図 4.9 に示すようで、1405℃までは圧粉体中の焼結助剤成分が溶融してはいるが、溶解していないアルミナが初期の形状を保っている。したがって、アルミナ 40wt% 添加圧粉体の接触角が 1380℃で約 20 度となるのは、融液中のアルミナ溶解量がアルミナ 15~30wt% 添加のものと同じであるためで、さらに温度が上がるにつれて接触角が大きくなるのはアルミナの溶解量が増加し組成が変化したためと考えられる。

また、焼成雰囲気中の $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ とアルミナ 30wt% 添加圧粉末体の接触角の関係を図 4.10 に示す。接触角は $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が大きいほど小さく $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が 0 の時は約 30 度であるのに対し、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が 0.55 の時は 1560℃で約 15 度まで下がった。これは、雰囲気中の H_2O によって W の表面が酸化され $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が形成されることによって、濡れ性に影響を及ぼす表面エネルギーが低下するためと考えられる。ところで、液相成分が W 圧粉体に浸透し、W 圧粉体の収縮を加速する時の接触角としては 40 度以下であることが知られている。¹⁰⁾ 図 4.10 から接触角が 40 度以下となる温度としては、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が 0 の時は 1500℃、一方 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が 0.40 及び 0.55 の時は 1310~1320℃であり、これらの温度以上で W ペーストは液相成分によって収縮が加速されていると考えられる。

すなわち、 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が 0.40 及び 0.55 の時は 1310~1320℃以上の温度で W ペーストの収縮が大きくなりグリーンシートとはほぼ同等となり反りが小さくなる。一方 $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が 0 の時は、1500℃まではグリーンシートと W ペーストの収縮量差に基づき反りが大きくなっていくが、1500℃以上では液相成分との接触角が 40 度以下となり W ペーストの収縮が加速されるため反りが小さくなっていく。しかしながら、1530℃以上で $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ によらず W 導体部の急速な収縮によると考えられる反りモードの変化については、この温度付近で接触角の変化は認められないことから、他の現象が起きていると考えられる。すなわち、焼結温度付近の 1530℃でグリーンシートは焼成収縮がほぼ飽和していると同時に液相成分の存在によって軟化状態にあると推定され、その結果 W の収縮による反りの変化割合が大きくなったものと考えられる。

(4) 反りの発生機構

以上述べたグリーンシート及びWペーストの収縮挙動、液相成分とWとの濡れ性の実験結果から、図4.2で示した基板の反りの発生メカニズムは以下のように推定される。

①材料単独の収縮率差による反り： 初期の基板の反りは、グリーンシート及びWペースト単独の焼成収縮率の差に基づき発生する。すなわち、収縮量が小さい側が凸の形状に反る。

②焼結助剤融液によるWの収縮加速： グリーンシート中に焼結助剤による液相成分が発生する温度に達すると、この液相成分の浸透によって加速されたWペースト収縮量とグリーンシート収縮量の差に基づいて基板の反りが発生する。

なお、①の温度範囲においてはW粉末の収縮率が、また②においてはWと液相成分との接触角が焼成雰囲気中の $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ の影響を受け、①においては $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が小さいほど、また②においては $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が大きいほどWの収縮量は大きくなるため、焼成雰囲気中の $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ によって反り挙動が異なる。

③グリーンシート軟化による反り変化： 焼結温度付近では焼成収縮がほぼ飽和していると同時に液相成分によってグリーンシートは軟化状態にあるため、Wペーストの収縮による反りの変化割合が大きくなる。

以上、反り発生のメカニズムを纏めると図4.11となる。

4.2.4 結 言

Wを導体材料とするアルミナセラミック配線基板の反り発生機構について、Wペーストとグリーンシートの焼成収縮、グリーンシート焼結時に発生する液相とWとの濡れ性、及び焼成雰囲気中の $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ の影響について検討し以下の結果を得た。

(1)初期の基板の反りは、グリーンシート及びWペースト単独の焼成収縮率の差に基づき発生し、収縮量が小さい側が凸の形状に反る。

(2)続いて、温度の上昇にともない、グリーンシート中に液相成分が発生する温度に達すると、この液相成分がW側に浸透することでWペーストの収縮が加速され、このWペースト収縮量とグリーンシート収縮量の差に基づいて基板が反る。

(3)さらに温度が上昇するにつれ、焼成収縮がほぼ飽和したグリーンシートが軟化することによって、Wペースト収縮による反りの変化割合が大きくなる。

以上の過程において、グリーンシートの収縮率は焼成雰囲気中の $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ の影響を受けないが、W粉末の収縮率は $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が小さいほど収縮量は大きくなる、またWと液相成分との接触角は $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ が大きいほど小さくなりWの収縮量は大きくなるために、焼成雰囲気中の $\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2$ によって基板の反り挙動が異なる。

(ムライトセラミック配線基板への適用)

セラミック配線基板の反り発生メカニズムの解明から、配線導体材料に必要な焼結特性は次のようになる。すなわち、導体材料の収縮率がムライトセラミック材料のそれに近いだけでなく焼成収縮挙動もムライトセラミック材料に近いこと、さらにはムライトセラミック材料の焼結過程で発生する液相成分と配線導体金属との濡れ性も考慮することが必要である。

4. 3 ムライトセラミック配線基板用導体材料

4.3.1 緒言

セラミック材料と組み合わせる配線導体材料は、セラミック配線基板の寸法精度に影響を及ぼすことから、セラミック材料と焼結挙動が整合した導体材料を選定することが重要である。セラミック配線基板にとって寸法精度は、LSI や入出力部品を接続する際に特に重要となる特性の一つで、平面方向の収縮率精度と厚さ方向の反りで表される平坦性がある。これらセラミック配線基板の寸法精度は、セラミック材料自身の焼結収縮挙動、配線材料である導体材料の焼結収縮挙動、及びセラミック材料と導体材料を同時焼結する際の焼結収縮挙動と密接な関係がある。例えば、セラミック材料と導体材料の焼結収縮挙動に差があると、セラミック配線基板外形の収縮率が設計と一致したとしても、セラミック配線基板内の収縮率がその場所毎の配線パターン密度に依存して焼結収縮率が異なることが起こる。また、厚さ方向の寸法精度についてもセラミックスと導体材料の焼結収縮挙動の差に基づき、セラミック配線基板の表面に凹凸が発生する。このような反りや配線基板表面の凹凸は、セラミック材料の焼結収縮挙動に配線材料である導体材料の焼結収縮挙動を近付けることで低減することが出来る。しかしながら、近年益々、LSI 素子の入出力端子密度の増加に伴い、ますますセラミック配線基板の平坦性に対する要求仕様が厳しくなりつつある。このような要求に対応するためには、導体材料の焼結収縮挙動が何によって支配されているかを明確にする必要があるが、これまでセラミック配線基板用の導体材料の焼結挙動に関する報告はない。

本研究では、高寸法精度なセラミック配線基板を作製することを目的に、ムライトセラミック材料と組み合わせる導体材料について、その焼結収縮挙動と導体金属粉末の粒径、添加する焼結助剤の組成及び添加量との関係を明らかにして、導体材料の焼結収縮挙動を制御するための指針を得ることと、ムライトセラミック材料と組み合わせる導体材料組成を選定することを目的とした。

4.3.2 試料及び実験方法

(1) 試料の作成方法

実験に使用したムライトセラミックスグリーンシート及び導体材料に添加した焼結助剤のセラミック原料の粒径、純度を表 4.1 に示す。ムライトセラミックスグリーンシートの原料は、ムライト、 α -石英、アルミナ、炭酸マグネシウムである。焼結助剤には、 α -石英、アルミナ、炭酸マグネシウムを種々の割合で混合したものをを用いた。

導体材料の圧粉体：導体金属粉末としては、表 4.2 に示した平均粒径、純度の W あるいは Mo を用いた。Mo および W の圧粉体は、内径 8mm ϕ の金型を用いて成形した。圧粉体密度は、実際の導体ペーストの密度を考慮し、理論密度(W:19.24g/cm³, Mo:10.28 g/cm³)の 30%となるようにした。また、導体金属粉末と焼結助剤のセラミック粉末との混合物は、所定配合の粉末 20g と溶媒として酢酸エチル 10cc を、アルミナボールを入れた 50cc ポリエチレン製ポットで 60 分間混合した

ものを乾燥することによって作製した。導体金属粉末と焼結助剤の混合粉末の圧粉体も、金属粉末の密度として理論密度の 30%となるようにした。

導体ペースト： 導体ペーストは、金属粉末または焼結助剤添加金属粉末と、ビヒクル(バインダ (ポリビニルブチラル, エチルセルロース) 10wt%, 溶剤 (n-ブチルカルビトールアセート)) および添加剤 (分散剤, 表面改質剤等) を加え、3 本ロールで混練して作製した。

反り測定用導体印刷サンプル： 反り測定用サンプルは、ムライトグリーンシート (厚さ: 0.23mm) 1 枚の片面にスクリーン印刷機で導体ペーストを約 30 μ m 厚さ印刷したもの、または導体ペーストを印刷したムライトグリーンシート 1 枚と印刷無しムライトグリーンシート 3 枚を積層したものをを用いた。

スルホール導体凹凸測定用サンプル： スルホール導体凹凸測定用サンプルには、ムライトグリーンシートに ϕ 0.15mm の超硬ポンチを用い約 0.3mm ピッチで穴明け加工して得られたスルホールの中に、スクリーン印刷で導体ペーストを充填したものを 10 枚積層したものをを用いた。スルホール部分の凹凸量は、表面粗さ計 (小坂研究所 SE-3E) で測定した。

(2) 測定方法

焼成収縮曲線： 試料の焼成収縮曲線は、図 4.1 に示す石英製覗き窓のついた筒型電気炉を用いて、昇温状態にあるサンプルを写真撮影し、現像したフィルム上の試料寸法を座標測定機で測定することで求めた。焼成収縮曲線を測定する時の昇温速度は 200 $^{\circ}$ C/時とし、雰囲気は窒素、水素、水蒸気の混合ガスで水蒸気/水素の比は 0.6 とした。ここで、水蒸気はグリーンシートのなかの有機バインダの酸化除去のためであり、水素は導体材料の酸化防止のためである。

反り挙動及び反り量、反りの曲率： 試料の焼成時の反り挙動は、図 4.1 に示す石英製覗き窓のついた筒型電気炉を用いて、昇温状態にあるサンプルを写真撮影し、現像したフィルム上の試料の反り量を座標測定機で測定することで求めた。また、薄い試料では中央部が平坦で周囲が円弧状となるものは、円筒で近似した時の半径 r を求め曲率 $1/r$ で示した。焼成条件は焼成収縮曲線測定と同様である。

濡れ性： W、Mo と焼結助剤組成物の融液との濡れ性の評価は Sessile drop 法で行ない、ボールミル混合した焼結助剤粉末の圧粉体 (3mm ϕ ×3mmt) を表面研磨した W、Mo 板上に置き、電気炉で昇温 (200 $^{\circ}$ C/h) しながら写真撮影を行ない、フィルムに写った圧粉体溶融物と W、Mo 板との接触角を求めることで濡れ性を評価した。焼成条件は焼成収縮曲線測定と同様である。濡れ測定用の W (東京タングステン製, 0.5mmt) 及び Mo (東京タングステン製, 0.3mmt) 板は表面を #1000 エメリー紙で研磨後、アルコールで洗浄したものをを用いた。

4.3.3 実験結果および考察

(1) ムライト配線基板用導体材料

ムライトセラミックスの焼結温度は、約 1600 $^{\circ}$ C である。この焼結温度に耐える導体金属材料としては、同様の焼結温度であるアルミナ配線基板に用いられる W (タングステン) あるいは Mo (モリブデン) のほかに、Pt があるがコスト的に使用することは困難である。表 4.3 に W と Mo の特

性比較を示す。W と Mo では密度、融点が異なるが、結晶構造、比抵抗、線膨張係数はほぼ同等である。また、機械的性質の比較から、W と比較し Mo の方がヤング率及び硬度が小さい伸びが大きい、すなわち Mo の方が柔らかいことがわかる。¹²⁾したがって、セラミック配線基板を複合体と考えた場合、Mo を導体材料として用いた方が発生する応力が小さく出来る可能性があると考えられる。

(2) 配線材料に必要な特性

セラミック配線基板に使用する配線導体材料として必要な項目としては、①配線抵抗の仕様を満足すること、②配線導体材料の焼成収縮率および焼成収縮カーブが、セラミック材料の焼成収縮率及び焼成収縮カーブと整合すること、③導体金属材料とセラミックスとが強固に接着すること、すなわちメタライジング強度が十分であることが挙げられる。ここで、②についてはセラミック配線基板の平面方向の寸法精度及び平坦性の確保の点で、配線導体材料の焼成収縮挙動はセラミック材料の焼成収縮挙動に出来る限り一致することが望ましい。また、③については、アルミナセラミックス/W、Mo 系基板について古くから研究があり、その代表的なメタライジング機構は、アルミナに対して添加された焼結助剤が焼結過程で熔融し、それが導体金属粒子間に浸透することによってアルミナと導体金属が接着されるというものである。ムライトセラミックスも、ムライトに対して焼結助剤を添加していることから、上述のような機構でムライトセラミックスと導体金属間の接着が行なわれるためには、熔融した焼結助剤が導体金属粒子間に浸透する必要がある。このような観点から、焼結助剤と導体金属との濡れ性が問題となる。

そこで以下、W および Mo 導体金属材料の焼成収縮カーブ、焼結助剤と導体金属との濡れ性、さらに焼成収縮カーブ、スルホール部分の凹凸量、及び反りに与える導体金属材料への焼結助剤添加の影響について調べた。

(3) W 及び Mo 圧粉体の焼結収縮カーブ

図 4.12 及び図 4.13 に、W 及び Mo 圧粉体の焼成収縮カーブを示す。W 及び Mo 圧粉体の密度は W 及び Mo 導体ペースト中の導体粉末とほぼ同じ密度である。W 及び Mo とともに、粒径が小さいものほど収縮率が高いこと、同じ粒径では Mo の方が収縮率が高いことがわかる。Mo の方が収縮率が高い原因としては、表 4.3 から融点が W で 4830℃、Mo で 3560℃であることが原因の 1 つと考えられる。また図 4.12、図 4.13 中にムライトセラミック材料の焼成収縮カーブを示している。W 及び Mo の焼成収縮カーブから粒径を調節するだけでは、ムライトセラミックスの焼成収縮カーブと完全に一致させることは出来ないことがわかる。

次に、ムライト、焼結助剤及びムライトセラミックスの焼成収縮カーブを図 4.14 に示す。図 4.14 からムライトセラミックスの焼成収縮カーブの 1500℃付近での立ち上がりは、焼結助剤によるものであることがわかる。したがって、W、Mo にも同様の焼結助剤を添加することによって焼成収縮カーブをムライトセラミックスのそれに近付けることができるものと考えられる。そこで、ムライトセラミック材料で検討した各種の焼結助剤について焼成収縮挙動を調べた。

(4) 各種焼結助剤の熔融開始温度及び焼成収縮挙動

表 4.4 にムライトセラミック材料の組成を決定する際に取り上げた 6 種類の焼結助剤の組成を示す。焼結助剤の組成は、コージェライトに SiO_2 を 0、20、40、60、80 及び 90wt% 添加した組成で、 SiO_2 の添加量に応じて #0、#2、#4、#6、#8 及び #9 という番号で表現することとする。図 4.15 の Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 三元状態図中に、これらの焼結助剤の組成位置を示すと、コージェライトと SiO_2 を結んだ線上となる。¹³⁾ 図 4.15 からそれぞれの焼結助剤の融点は、#0 で約 1550℃、#2 で約 1520℃、#4 で約 1460℃、#6 で約 1540℃、#8 で約 1610℃、#9 で約 1670℃と予想される。そこでこれら 6 種類の焼結助剤の熔融温度を、昇温時の焼結助剤圧粉体の形状の急激な変化から求めた。1 例として #2 焼結助剤圧粉体の昇温時の形状変化を図 4.16 に示す。熔融開始温度は圧粉体の形状が角形から丸味を帯びた形とし、この例では 1470℃である。同様に、各焼結助剤 #0、#2、#4、#6、#8 及び #9 焼結助剤の熔融開始温度を求めた結果を図 4.17 に示す。#0 で約 1500℃、#2 で約 1480℃、#4 で約 1470℃、#6 で約 1570℃、#8 で約 1630℃、#9 で約 1700℃であり、この結果は図 4.15 の Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 三元状態図から読み取った熔融温度と良く一致している。

続いて、6 種類の焼結助剤の圧粉体の焼成収縮曲線を測定した。結果を図 4.18 に示す。図 4.18 から、6 種類の焼結助剤の焼成収縮曲線は 1450～1650℃で急激に立ち上がることがわかる。この急激な立ち上がりは、#0 焼結助剤で 1470℃、#2 で 1450℃、#4 で 1460℃、#6 で 1460℃、#8 で 1560℃、#9 で 1610℃である。この焼結助剤の急激な収縮を開始する温度と、焼結助剤の熔融開始温度の関係をプロットすると図 4.19 となる。図 4.19 から、#0、#2 及び #4 焼結助剤では熔融開始温度と急激な収縮を開始する温度はほぼ一致しているが、#8 及び #9 焼結助剤では熔融開始温度より低温側で急激な収縮を開始しており、この傾向は SiO_2 の割合が多い焼結助剤ほど大きい。

(5) 種々の焼結助剤の融液と W、Mo との濡れ性

ムライトセラミック材料の焼結助剤のベース組成はコージェライトである。コージェライト組成の焼結助剤(#0)の融液と W、Mo との接触角の温度変化を図 4.20 に示す。図 4.20 は H_2/N_2 雰囲気での結果であるが、W、Mo のいずれにおいても、#0 焼結助剤は 1495℃付近で熔融を開始するとともに、接触角が急激に減少し、1500℃以上ではほぼ一定の値となる。接触角の大きさは W で約 35 度、Mo で約 50 度である。また図 4.21 は $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 雰囲気(湿潤雰囲気)の結果であるが、図 4.20 とやや異なり、接触角の変化が 1500～1520℃及び 1530℃以上の 2 段階に分かれている。また 1530℃以上で一定値となったの接触角は W で約 28 度、Mo で約 42 度で、 H_2/N_2 雰囲気と比べ約 10 度小さいが、W と Mo の差は H_2/N_2 雰囲気と同様で約 15 度である。一般に、固体平板上の液滴に作用する力は次式で表わされる。¹⁴⁾

$$\gamma_{\text{SV}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LV}} \cdot \cos\theta \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 γ_{SV} 、 γ_{SL} 、 γ_{LV} はそれぞれ固体-気体、固体-液体、液体-気体間に作用する界面張力である。図 4.20 の結果と対応させて考えると、 γ_{LV} は W、Mo に共通の値であり、 γ_{SV} を W、Mo でほぼ等しいと仮定すると、W と Mo の接触角の差は W と Mo の γ_{SL} の差を表わすこととなる。すなわち、図 4.20 における接触角の差は W と Mo の γ_{SL} が異なるためと考えられる。次に、図 4.20 と図 4.21 において、雰囲気による接触角の差が表われた原因としては、前述と同様雰囲気によって γ_{SL} が変

化したためと考えられる。すなわち、金属表面が雰囲気によって酸化、還元などの化学反応を生じるために、 γ_{SL} が変化したと思われる。このような例として $H_2/H_2O/N_2$ 雰囲気(湿潤雰囲気)中では、Mo 金属表面が僅かに酸化されそれが Mo とガラスの接着に寄与しているとの報告がある。したがって、このような金属表面の酸化が図 4.20 と図 4.21 の接触角の値に影響を及ぼしているものと考えられる。その他、平衡状態図で示されるような金属酸化物に至らない程度の酸素の固溶限界内での拡散による金属表面近傍での高酸素濃度領域形成の影響が考えられる。¹⁵⁾ また、 SiO_2 ガラス融液中へ H_2O が溶解することで融液の粘度が下がるという報告もあることから、雰囲気ガスが融液の粘度に影響を及ぼし接触角が変化することも考えられる。¹⁶⁾

続いて、図 4.22 にコージェライトに SiO_2 を種々の組成の割合で添加した焼結助剤融液と Mo 金属板との接触角の温度依存性を示す。 SiO_2 添加量が 90wt% の焼結助剤は熔融温度が 1700℃ と高いために、接触角が一定となる温度領域までの測定は出来なかったが、その他の SiO_2 添加量が 0～80wt% の焼結助剤の融液の接触角は 35～40 度とほぼ一定で、組成による差はほとんど無い。焼結助剤中の SiO_2 添加量が多くなると熔融温度が高くなり γ_{LV} も大きくなることから、(1)式における θ が大きくなることが予想されるが、 θ が焼結助剤の融液の組成に依存しないという図 4.22 の結果から、本系における接触角が主として γ_{SL} に支配されており、この γ_{SL} が組成に依存しないためであると考えられる。また、図 4.22 の結果から、ムライトセラミック材料の焼成温度である約 1600℃ まで加熱した際に、 SiO_2 添加量が 0～60wt% の組成の焼結助剤の融液は W、Mo 金属粉末粒子間に浸透することがわかる。なお、接触角を測定して室温まで冷却後、W 及び Mo 板を反らせて焼結助剤融液の固化物を取り除いた部分の界面は、周囲の W、Mo 金属板表面と同様で、いずれの組成の焼結助剤融液と反応した形跡は認められなかった。

(6) 焼結助剤添加 W、Mo 圧粉体の焼成収縮曲線

図 4.23 に平均粒径 2 μm の W 粉末に、#4 焼結助剤(コージェライト+40wt% SiO_2)を種々の量添加した時の圧粉体の焼成収縮曲線を、また図 4.24 に平均粒径 2 μm の Mo 粉末に#4 焼結助剤を種々の量添加した時の圧粉体の焼成収縮曲線を示す。#4 焼結助剤の融点は約 1480℃ であり、また(4)で述べたように W 及び Mo との接触角が小さい。図 4.23 から、焼結助剤を添加しない時の収縮開始温度は 1400℃ であるのに対し、焼結助剤を添加した場合の収縮開始温度は 1200℃ と低くなることがわかる。また焼結助剤添加による収縮率の変化は、焼結助剤添加量が多いほど大きくなり、5wt% 以上でやや飽和する傾向がみられる。同様に図 4.24 から、Mo も収縮率の変化は焼結助剤添加量が多いほど大きくなるが、W と比べ焼結助剤添加量の効果は小さいことがわかる。

次に図 4.25 に焼結助剤添加量を 5wt% と一定にし、焼結助剤中の SiO_2 割合を変化させた時の平均粒径 2 μm の W 圧粉体の焼成収縮曲線を示す。図 4.25 から、 SiO_2 割合が多くなるほど収縮率が小さくなることがわかる。また、図 4.12 で示したように焼成収縮率は W の粉末粒度に依存することから、焼結助剤を添加した W 圧粉体も W 粒度によって変化すると思われる。そこで、平均粒径が 0.5、1.0、2.0 μm の W 粉末に#4 焼結助剤を 5wt% 添加した圧粉体の焼成収縮曲線を測定した。結果を図 4.26 に示す。図 4.26 から、W の粉末粒度が細かいほど収縮率は大きくなる傾向を示し

ているが、急激な焼結収縮が開始する温度はいずれの粉末粒度とも 1200℃付近であり、図 4.12 でみられたような粉末粒度の差異は認められない。これは、焼結助剤の添加によって、圧粉体の焼結の初期収縮が主に焼結助剤の特性に支配されるためと考えられる。

続いて、平均粒径が 0.5、1.0、2.0 μm の W 粉末圧粉体及びこの W 粉末に #4 焼結助剤を 5wt% 添加した圧粉体の焼成収縮曲線を測定した図 4.12、図 4.26 における 1620℃での収縮率、また同様に平均粒径が 1.0、2.0 μm の Mo 粉末圧粉体及びこの Mo 粉末に #4 焼結助剤を 5wt% 添加した圧粉体の 1620℃での収縮率を図 4.27 に示す。図 4.27 から、W 及び Mo とともに粒径が小さいほどまた焼結助剤の添加によって収縮率は大きくなるが、その際に W と比較して Mo のほうが粒径依存度が大きく、配線基板の導体材料という観点からは W のほうが収縮率の制御性が良いと考えられる。

以上の結果から、導体金属粉末の粒度、焼結助剤組成、焼結助剤添加量を制御することでムライトセラミックスと導体金属との焼結時の収縮率を整合できることがわかる。

(7) W、Mo 導体/ムライトグリーンシートの反り

図 4.28 は、0.23mm 厚さのムライトグリーンシートを 4 枚積層し、その上に平均粒径が 1.0 μm 、2.0 μm の W 導体ペーストをスクリーン印刷法で全面に印刷(印刷膜厚約 50 μm)した後、これを幅 15mm、長さ 30mm に切断し、この試料を加熱した時の反りの変化を示したものである。反りの表示としては、上に凹を正としている。1.0 μm W 導体の場合では、昇温過程及び保持時でも反りは小さい。2.0 μm W 導体の場合では、下に凹の形に反る。これはこれまでの収縮率の結果から、ムライトグリーンシートと比べ W の収縮率が小さいためであると考えられる。

次に、平均粒径が 2.0 μm 、5.0 μm の Mo 導体ペーストをムライトグリーンシートの上に印刷形成したときの反りを図 4.29 に示す。1600℃付近までの反りの状況は、2.0 μm Mo は大きく上に凹、5.0 μm Mo では下に凹となるが、これはムライトグリーンシートの収縮率に対して、2.0 μm Mo の収縮率のほうが大きくまた 2.0 μm Mo の収縮率は小さいためである。しかし、両者とも 1600℃付近で反りのモードが急激に変化している。このモード変化が何に起因しているのかは現段階では明らかではないが、1600℃付近でムライトグリーンシート中の焼結助剤が溶融すること、モード変化が W 導体ではみられないこと、焼結助剤融液との接触角が Mo のほうが W より大きいこと、などのために Mo のほうが焼結助剤融液との相互作用が小さく、その結果としてムライトグリーンシートの収縮挙動の影響が大きく現われたためと思われる。また図 4.29 において、1650℃保持中の反りの増大は、Mo 粉末単独の収縮率変化に対応していると考えられる。

以上述べたムライトグリーンシート上に導体ペーストを印刷した試料を加熱した時の反りの結果から、W よりも Mo のほうが反り制御上の裕度が小さい、すなわち W のほうが導体材料として適当と考えられる。

続いて、W 及び Mo に焼結助剤を添加した時の反り状況について調べた。図 4.30 は平均粒径が 0.5、1.0、2.0 μm の W 及び平均粒径が 2.0、5.0 μm の Mo 導体ペーストを、また図 4.31 は平均粒径 2 μm の W に #4 焼結助剤を 0、2、5wt% 添加した導体ペーストを、0.23mm 厚さのムライトグリーンシート表面に約 30 μm の膜厚で全面印刷したものを焼成した時の反り状態を示す。ここで、反

りの測定はムライトグリーンシート 1 枚と導体ペーストの試料では湾曲するため曲率で表わすこととした。図 4.30 から、W 及び Mo の平均粒径が大きくなるにつれて反りの方向が変化することがわかる。この結果から、W 及び Mo の平均粒径が厳密に制御できれば反りをほぼ無くすることが可能と考えられる。図 4.31 から、平均粒径 $2\mu\text{m}$ W に #4 焼結助剤を 2~5wt% 添加することによって、W 導体の収縮率が増大し反り方向が変化することがわかる。以上から、反りは W 及び Mo の平均粒径の調節と焼結助剤の添加で反り方向を変化させることが出来る、すなわちムライトセラミック配線基板の反りを低減出来ることがわかる。

以上述べた反りは、ムライトセラミックスと導体材料の平面方向での収縮率の差である。セラミック配線基板におけるセラミックスと導体材料の収縮率の差としては、平面方向以外に厚さ方向での収縮率の差がある。厚さ方向の導体パターンは、上下の層に形成される配線パターンを接続するためのスルホールである。そこで、この厚さ方向での収縮率の整合を目的としてスルホールの導体部分の凹凸の状態を調べた。実験試料は、0.23mm 厚さのムライトセラミックスグリーンシートに超硬ポンチで直径 0.13mm のスルホールを明け、このスルホール部分に W 導体ペーストをスクリーン印刷法で充填したものを用いた。平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ と $1.0\mu\text{m}$ の W 粉末を、種々の割合で混合した導体ペーストをスルホールに充填して焼成した時のムライトセラミックス表面からの凹凸量を測定した結果を図 4.32 に示す。図 4.32 から、W 導体ペースト中の平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ W 粉末の割合が多くなるにつれてスルホール部分の収縮率が小さくなり、スルホール部分が凹から凸に変化することがわかる。また、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ の W 粉末に #4 焼結助剤を種々の割合で混合した導体ペーストをスルホールに充填して焼成した時の凹凸量を測定した結果を図 4.33 に示す。焼結助剤の添加量が増えるにしたがってスルホール部分の収縮率が大きくなり、スルホール部分が凸から凹に変化することがわかる。以上から、W の平均粒径を制御するまたは焼結助剤添加量を調節することによって、ムライトセラミックス表面からのスルホールの突出量をコントロールすることが可能である、すなわちムライトセラミック配線基板のスルホール部分の凹凸量をほぼ 0 とすることが出来ることがわかる。

(8) W 導体の配線抵抗

W をセラミック配線基板の配線導体を使用する際に、その電気的特性である配線抵抗は特に重要な項目である。すなわち、配線パターン面積が基板平面に占める割合は小さいことから、ムライトセラミックスと配線導体に収縮率差があっても基板の反り等への影響はほとんど無いと考えられる。ここで、配線抵抗は配線パターン形状の幅と厚さに依存するため普遍的ではなく、電気設計の観点からは比抵抗で表わす方が良い。図 4.34 に、平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ の W を用いて配線用導体ペーストを作製する時に、ペースト中の W 含有量を 88~94wt% まで変化させた時の比抵抗を示す。W 含有量が 91wt% 以上では比抵抗は約 $12\mu\Omega\cdot\text{cm}$ で一定となる、また 90wt% 以下では比抵抗が大きくなることがわかる。ここで W 自身の比抵抗は表 3 から $5.5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であることから、一定となった比抵抗は W の約 2 倍である。これは、図 4.35 に示す W 導体部分の微構造の SEM 写真から測定した W の面積割合が約 50~60% であることと対応していると考えられる。なお、残りの部分

は、ムライトセラミックスの焼成過程で発生する液相成分の浸透によるガラス相である。

4.3.4 結 言

高寸法精度なムライトセラミック配線基板を得るために、ムライトセラミックスと同時焼成する導体材料を開発することを目的として、ムライトセラミックス及び導体材料の焼結収縮挙動を検討し、以下の結果を得た。

- (1) W、Mo は約 1100℃以上で連続的に収縮し、その収縮量は粉末粒度が小さいほど大きく、W、Mo とともに同じ傾向を示す。
- (2) 焼結助剤は、その組成に応じた熔融温度付近から急激に収縮を開始する。
- (3) W、Mo に焼結助剤を添加すると、焼結助剤添加量が多いほど焼結収縮率は大きくなる。また、導体金属粉末の粒度が大きいほど、高温での収縮率に及ぼす焼結助剤添加の影響は大きい。
- (4) 導体金属とムライトセラミックスの焼結収縮曲線を一致させるには、金属粉末粒度と焼結助剤の組成及び添加量の適正化が重要である。これらを適正化することによってムライトセラミックスと配線材料の焼結収縮挙動の制御、ムライトセラミック配線基板の平面方向及び厚さ方向の寸法精度の向上が可能となり、反りや配線露出部の凹凸が小さな配線基板が得られる。
- (5) コージェライトに SiO_2 を混合した焼結助剤は、 SiO_2 添加量が 0～60wt%の組成で 1600℃まで加熱した際に焼結助剤融液が W、Mo 金属粉末粒子間に浸透する。
- (6) W 及び Mo とともに粒径が小さいほど、また焼結助剤の添加によって収縮率は大きくなるが、その際に W と比較して Mo のほうが粒径依存度が大きい、すなわち配線基板用の導体材料としては W のほうが収縮率の制御性が良い。

以上の結果から、ムライトセラミック配線基板用の導体材料としてWを、また導体材料用の焼結助剤としてコージェライトに SiO_2 を混合した焼結助剤を選定した。

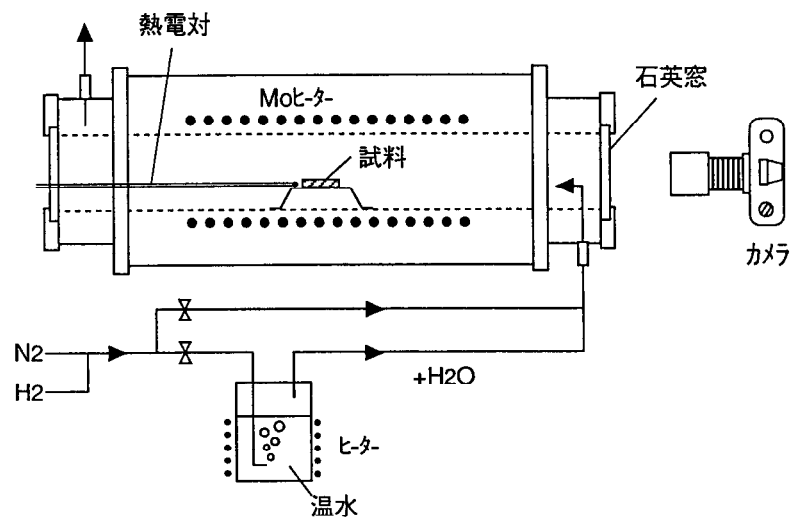


図4.1 実験に使用した電気炉

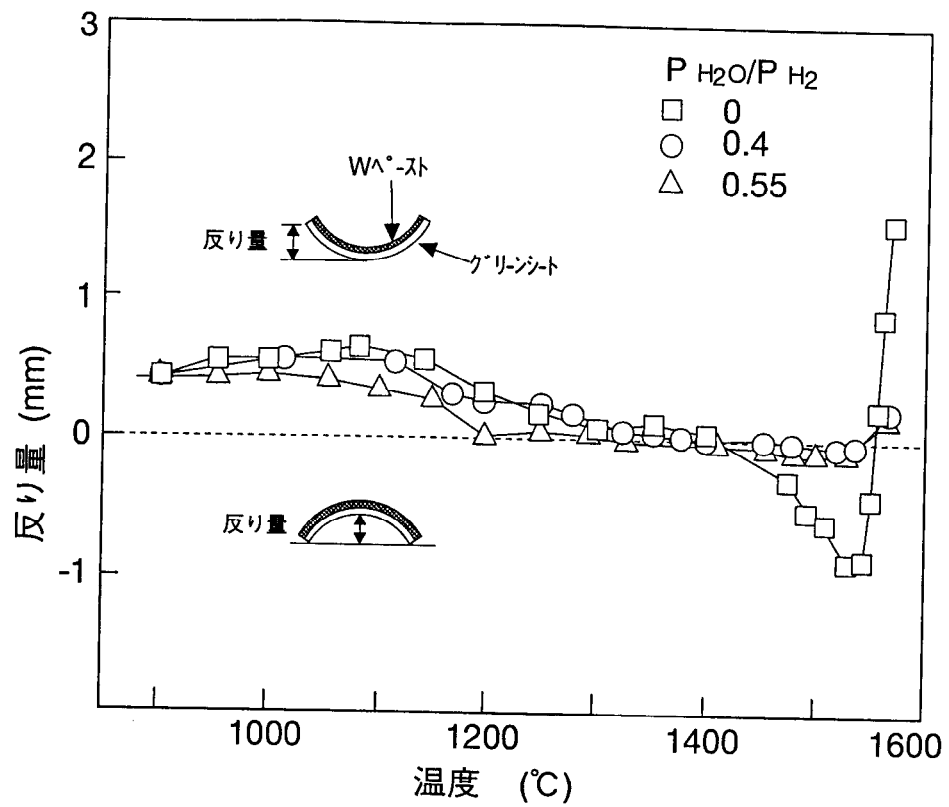


図4.2 基板反り挙動に及ぼす焼成雰囲気中 P_{H_2O}/P_{H_2} の影響

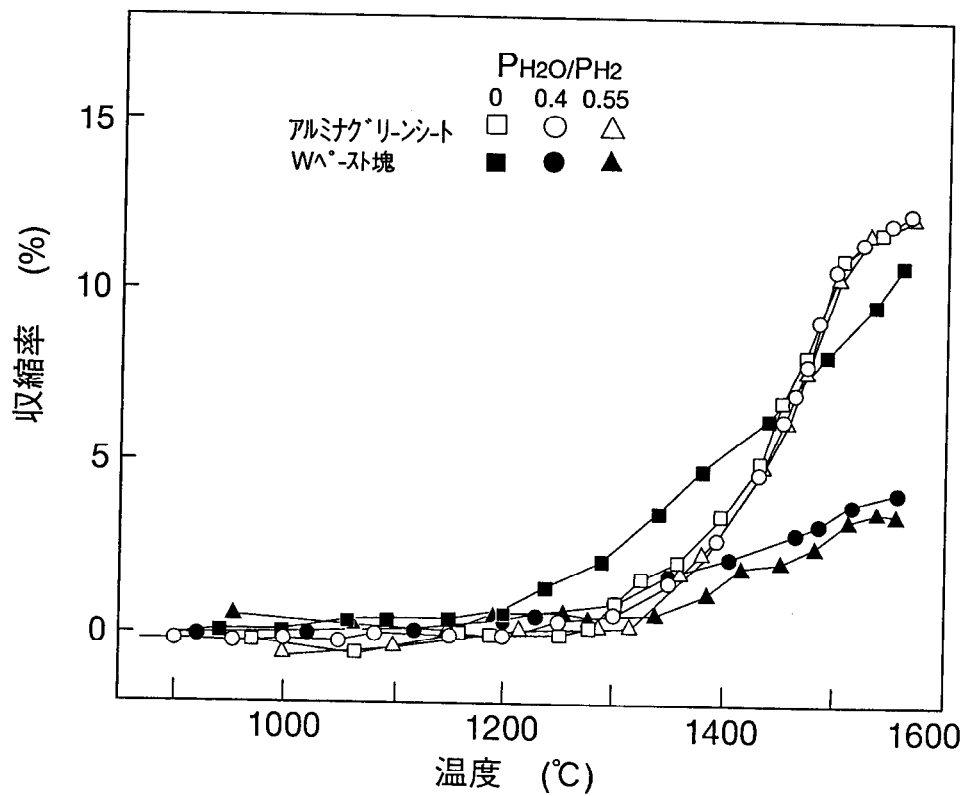


図4.3 アルミナグリーンシート及びWedge-shapedブロックの焼成収縮カーブに及ぼす焼成雰囲気中 P_{H_2O}/P_{H_2} の影響

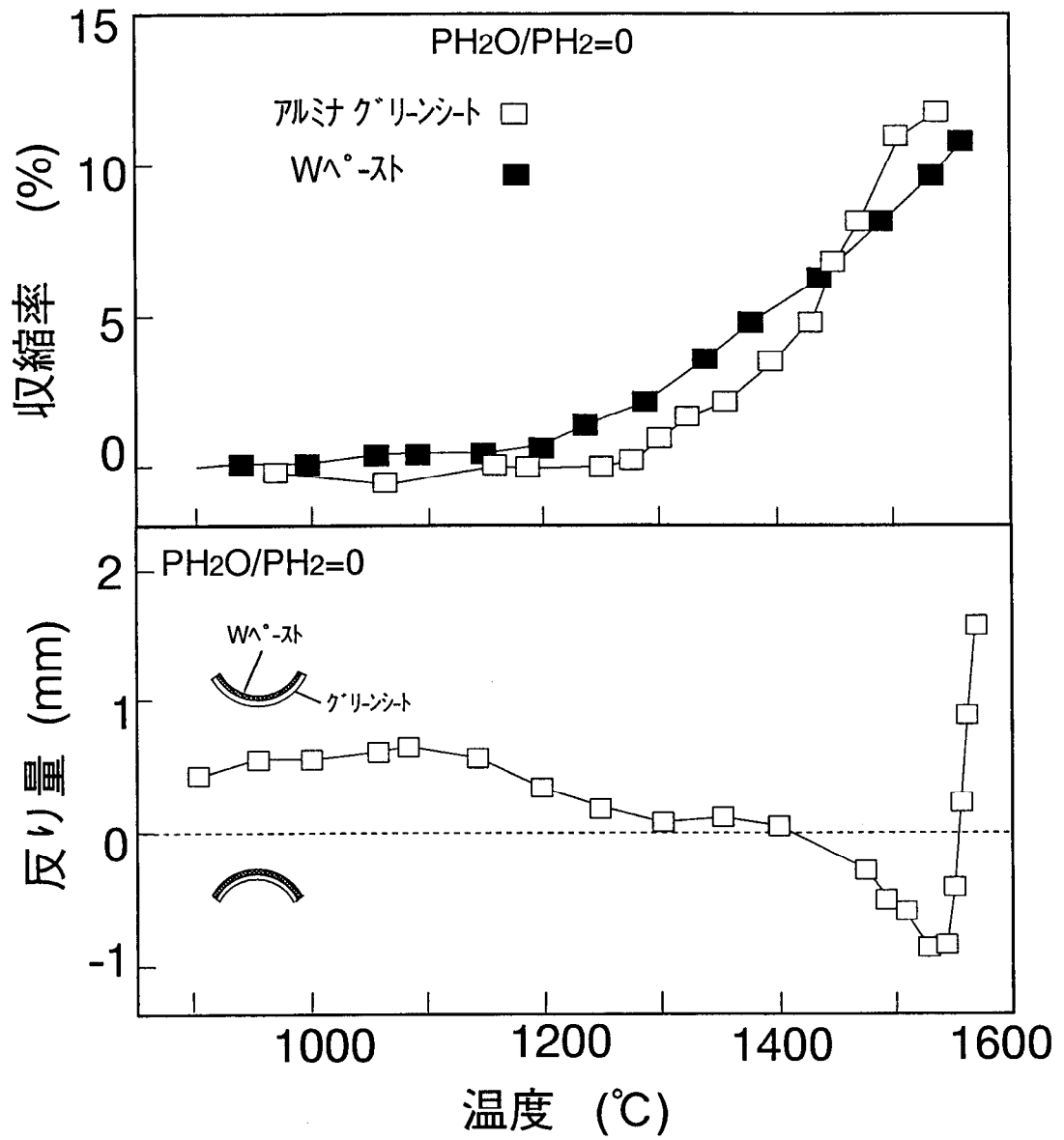


図4.4 W⁺-スト及びグリーンシートの収縮カーブと反りの関係 (PH₂O/PH₂=0)

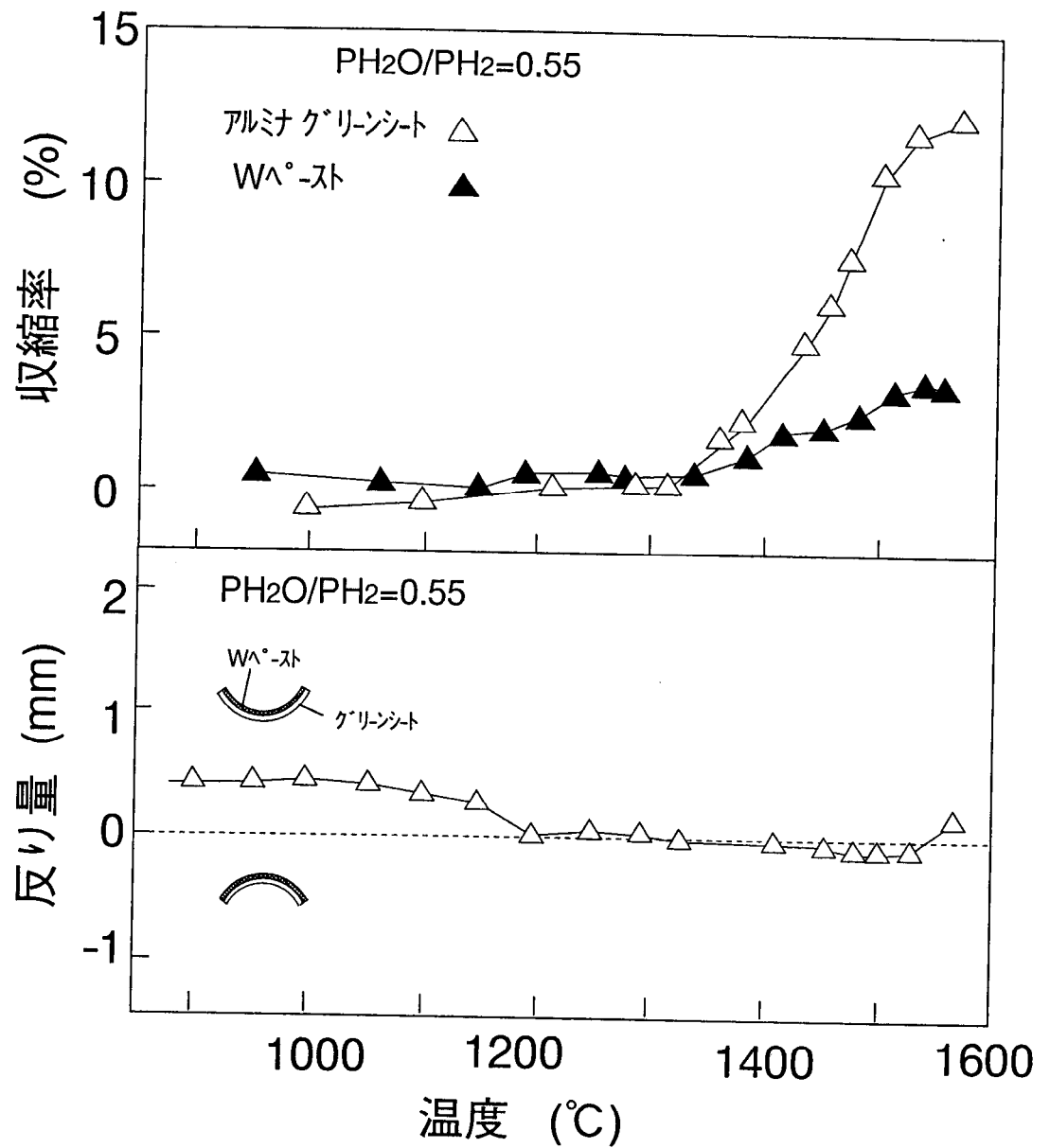


図4.5 W型-スト及びグリーンシートの収縮カーブと反りの関係
($\text{PH}_2\text{O}/\text{PH}_2=0.55$)

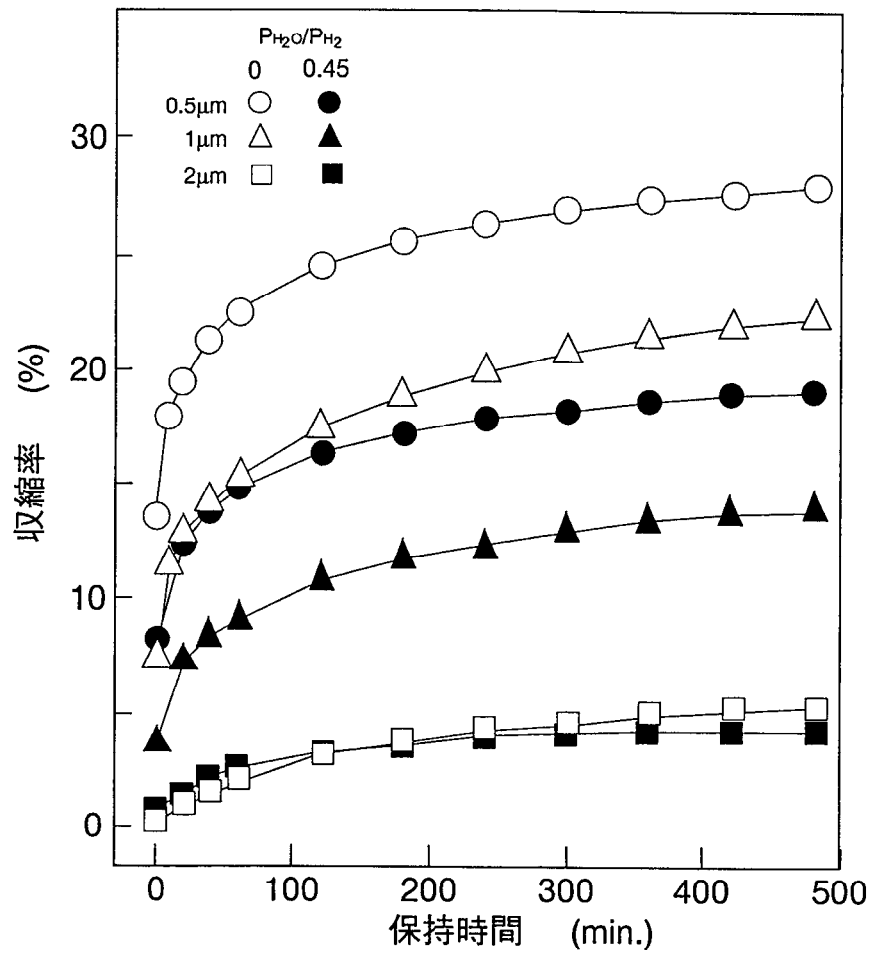


図4.6 種々の粒径のW粉末の焼成収縮カーブに及ぼす焼成雰囲気中 P_{H_2O}/P_{H_2} の影響

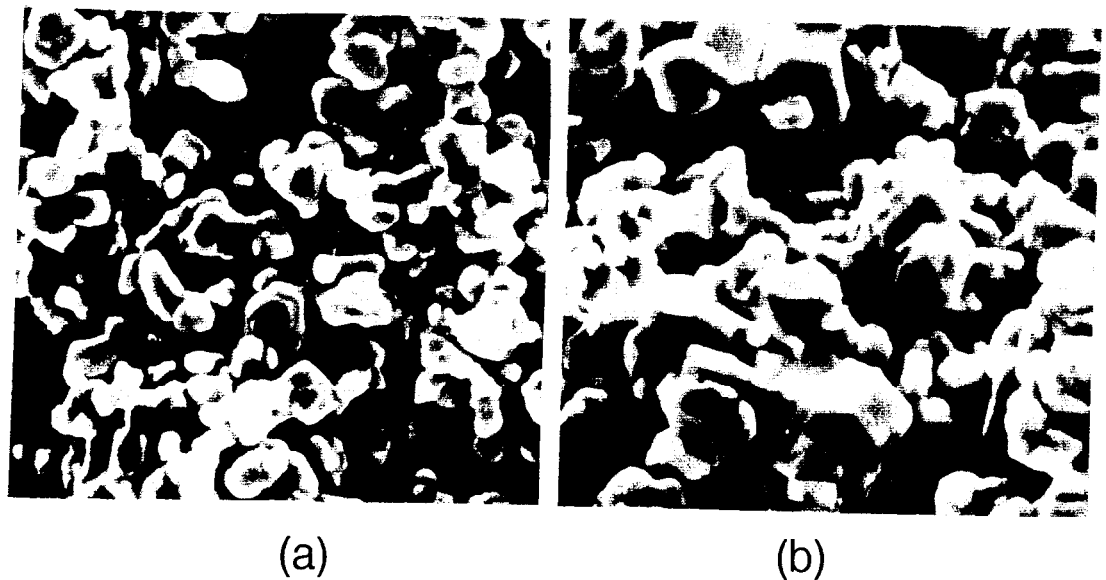


図4.7 焼成したWペーストの微構造 (—1μm)
(1500°C, 2時間 (a) $P_{H_2O}/P_{H_2}=0$ (b) $P_{H_2O}/P_{H_2}=0.55$)

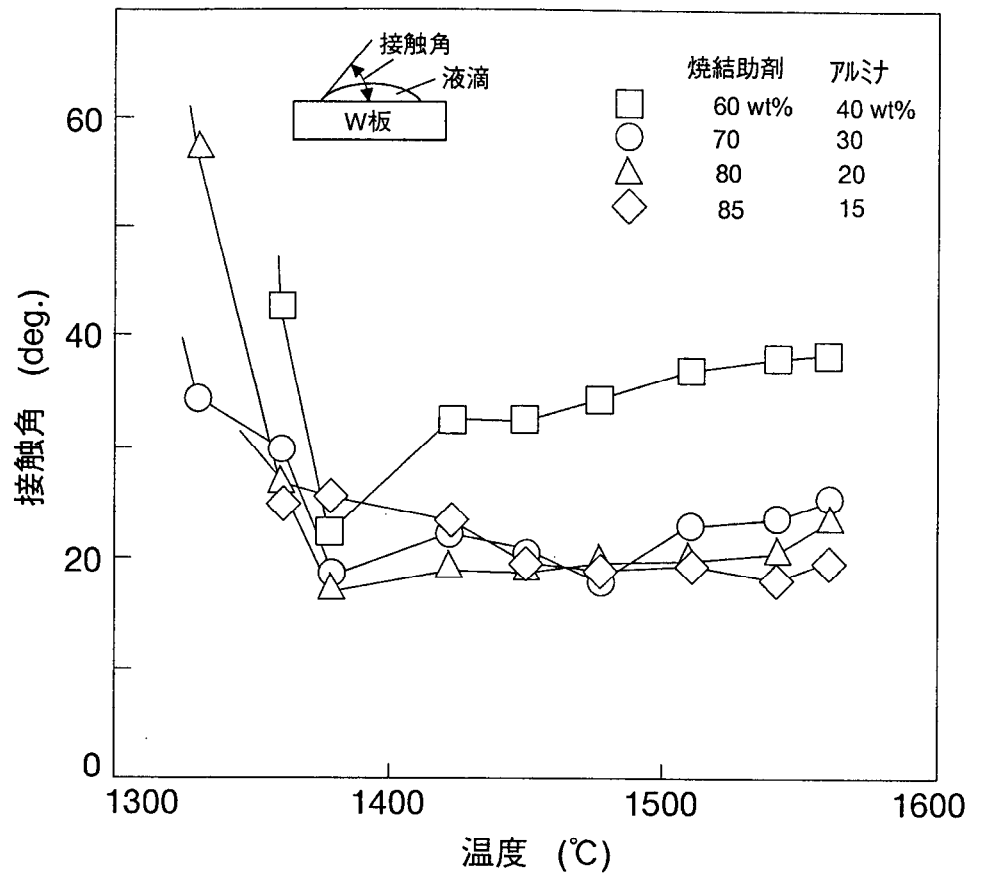


図4.8 $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 組成融液とWとの接触角の変化
(焼成雰囲気中 $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2}$: 0.40)

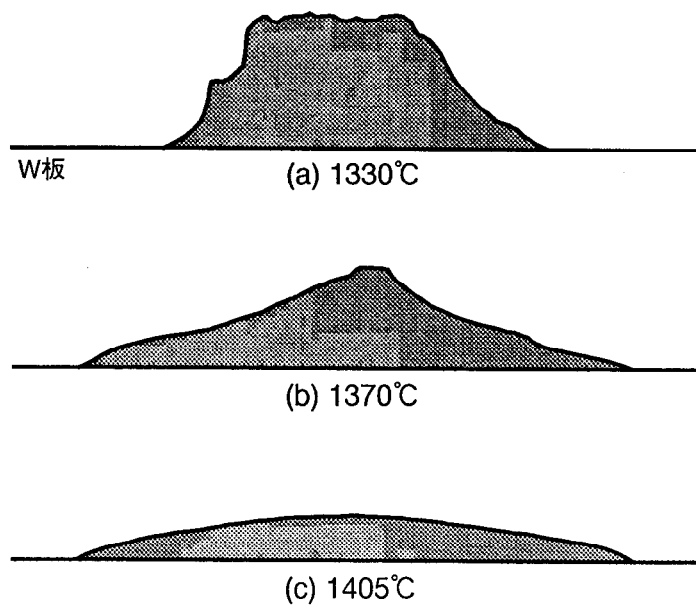


図4.9 W板上の $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 組成融液の濡れ形状
(融液組成; 焼結助剤:アルミナ = 60:40wt% , $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{P}_{\text{H}_2}$: 0.40)

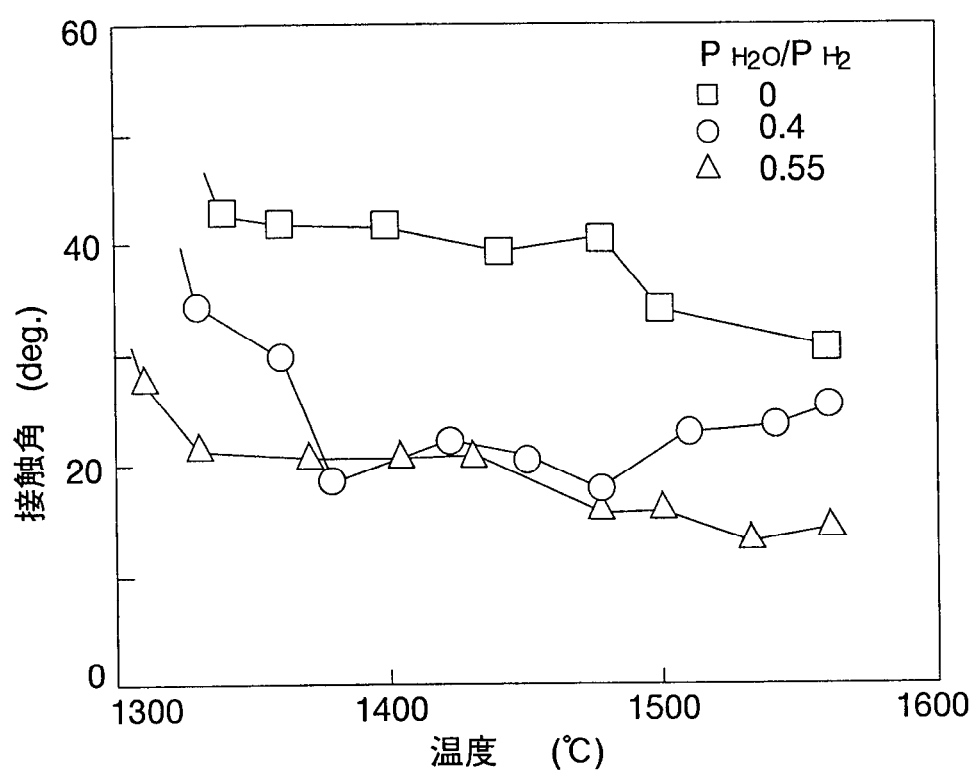


図4.10 Wとの接触角に及ぼす焼成雰囲気中 P_{H_2O}/P_{H_2} の影響
(融液組成：焼結助剤/アルミナ=70/30wt%)

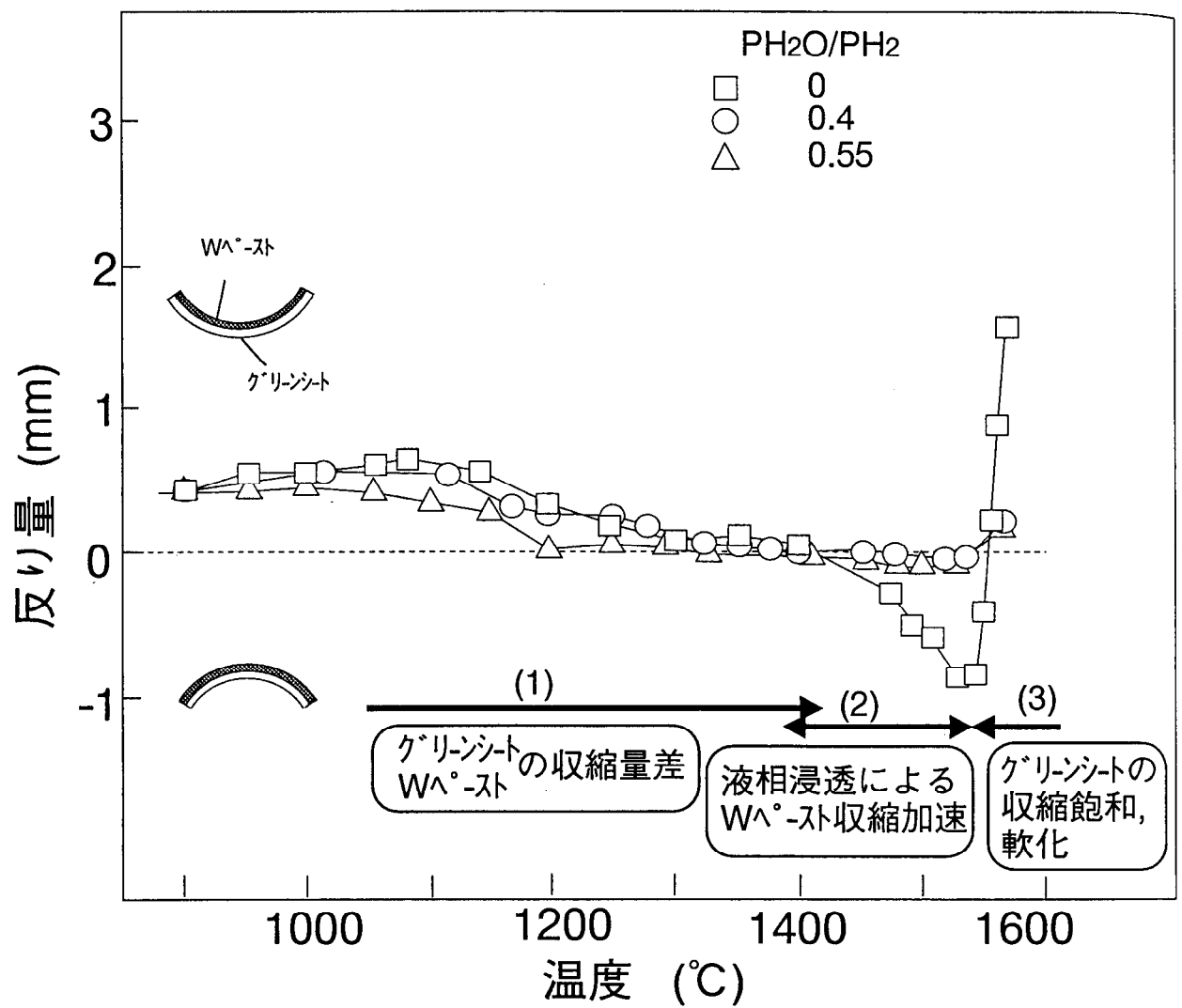


図4.11 セラミック配線基板の反り発生のメカニズム

表4.1 ムライトグリーンシート及び焼結助剤用セラミックス原料の粒径,純度

原料	ムライト	α-石英	アルミナ	炭酸マグネシウム
化学式	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\alpha\text{-SiO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
平均粒径 (μm)	2.7	1.5	0.8	3.2
湿式法 組成分析 (wt%)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdots 75.96$ $\text{SiO}_2 \cdots 23.76$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdots 0.09$ $\text{Na}_2\text{O} \cdots 0.17$	$\text{SiO}_2 \cdots 99.6$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdots 99.84$	$\text{MgO} \cdots 42.49$ $\text{CaO} \cdots 0.31$ 灼熱減量:52%
グリーンシート 配合割合 (g)	72	25.27	1.95	1.78

表4.2 W,Mo粉末の主な仕様

種類	平均粒径 (μm)	純度 (%)
W	0.5	99.9
	1.0	99.9
	2.0	99.9
Mo	1.0	99.9
	2.0	99.9
	(3~5)	99.9

表4.3 W(タングステン)とMo(モリブデン)の特性比較

項 目		W(タングステン)	Mo(モリブデン)
物理的性質	色	灰色	銀白色
	密度(g/cm ³)	19.24	10.28
	結晶構造	体心立方	体心立方
	比抵抗($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	5.48 (20℃)	5.78 (27℃)
	融点(℃)	3410±20	2622±10
	沸点(℃)	4830	3560
熱的性質	比熱(cal/(g · °C))	0.032	0.061
	線膨張係数	50×10^{-7}	53×10^{-7}
	熱伝導度(cal/(cm.°C.s))	0.48	0.35
機械的性質	ヤング率(kg/mm ²)	42000	35000
	引張強度(kg/mm ²)	98000 470(加工線)	63000 140～180(加工線)
	伸び(%)	3 (焼鈍品) ～0 (加工線)	25 (焼鈍品) 2～5 (加工線)
	ポアソン比	0.3	0.3
	降伏強度(kg/mm ²)	76000	50000
	再結晶温度(℃)	1565	1130
	硬度	ヒックス	315
		ブリネル	350(軽くSWAGE)
			160～185 (加工線)
化学的性質	耐蝕性	HCl	反応せず(20℃)
		HNO ₃	わずかに腐蝕(濃,100℃)
		H ₂ SO ₄	反応せず(希,20℃)
		HF	反応せず
		王水	反応せず
		空気	若干錆びる(20℃)
	酸化物生成エンタルピー		200(kcal/mol,WO ₃)
	蒸気圧(μmHg at 2225℃)		139(MoO ₂)
			0.5

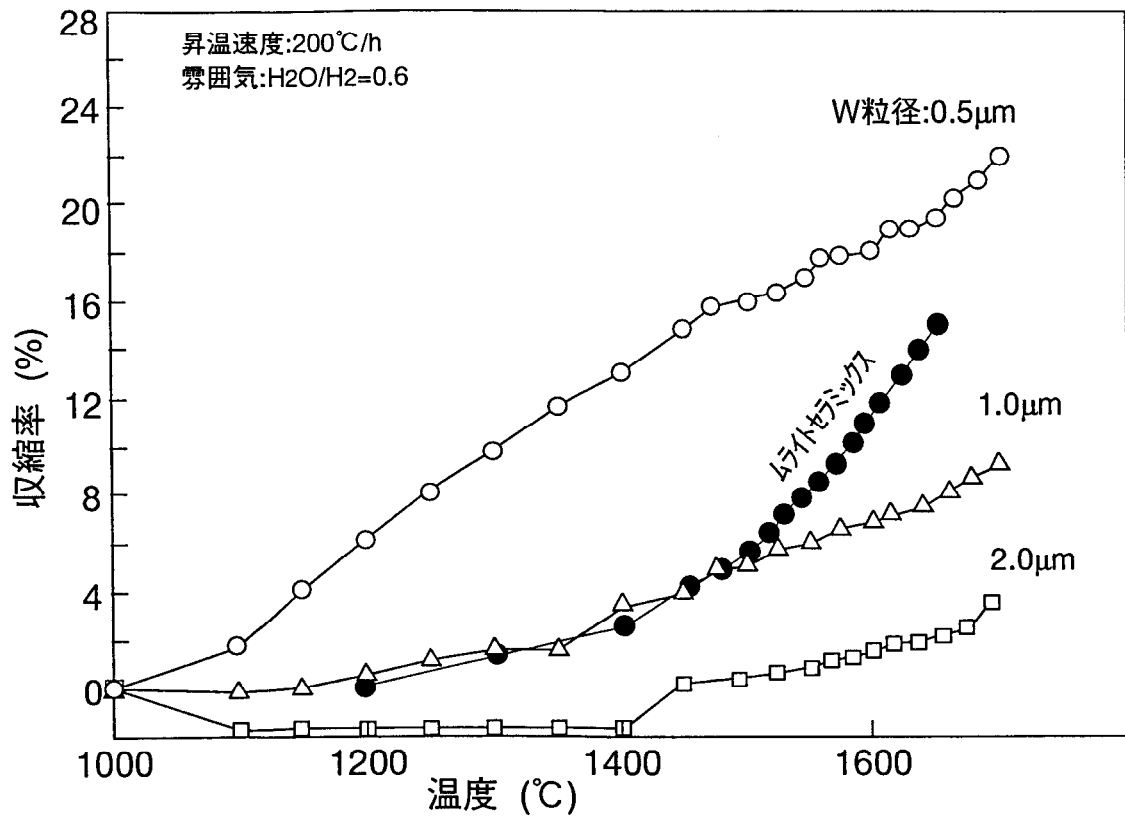


図4.12 W圧粉体の粒径と収縮率の関係

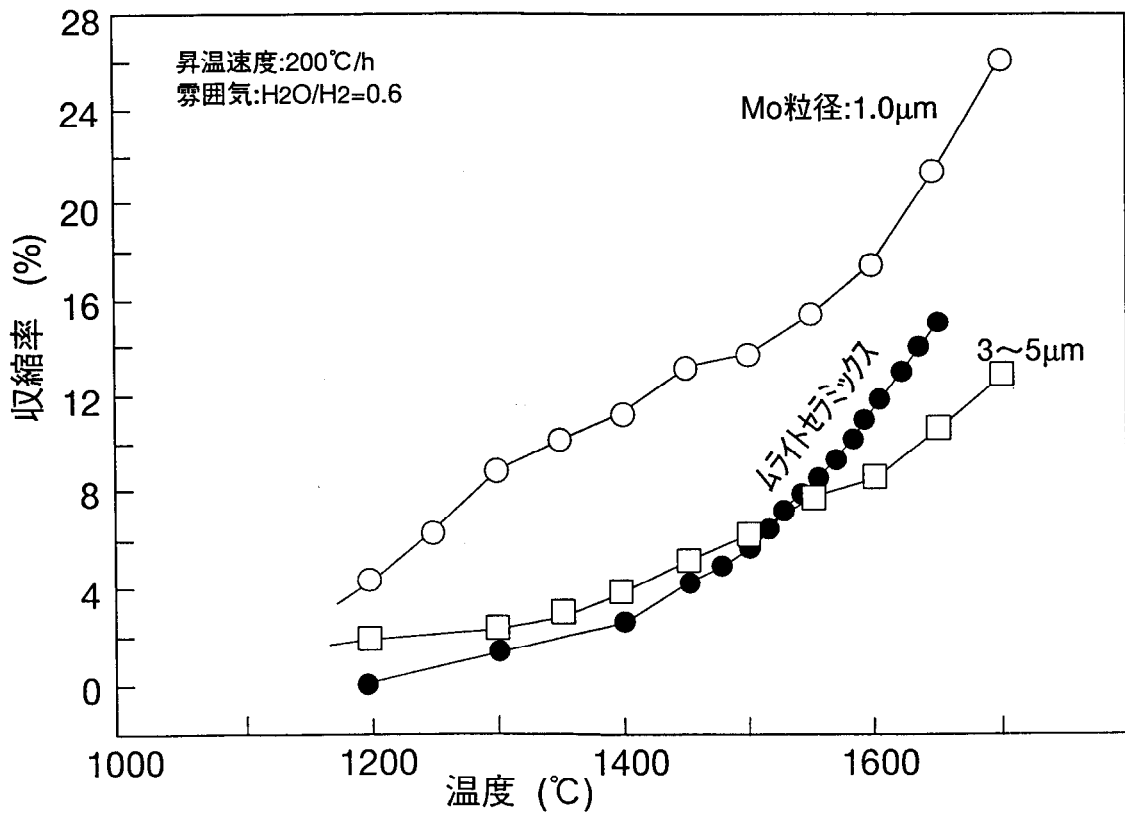


図4.13 Mo圧粉体の粒径と収縮率の関係

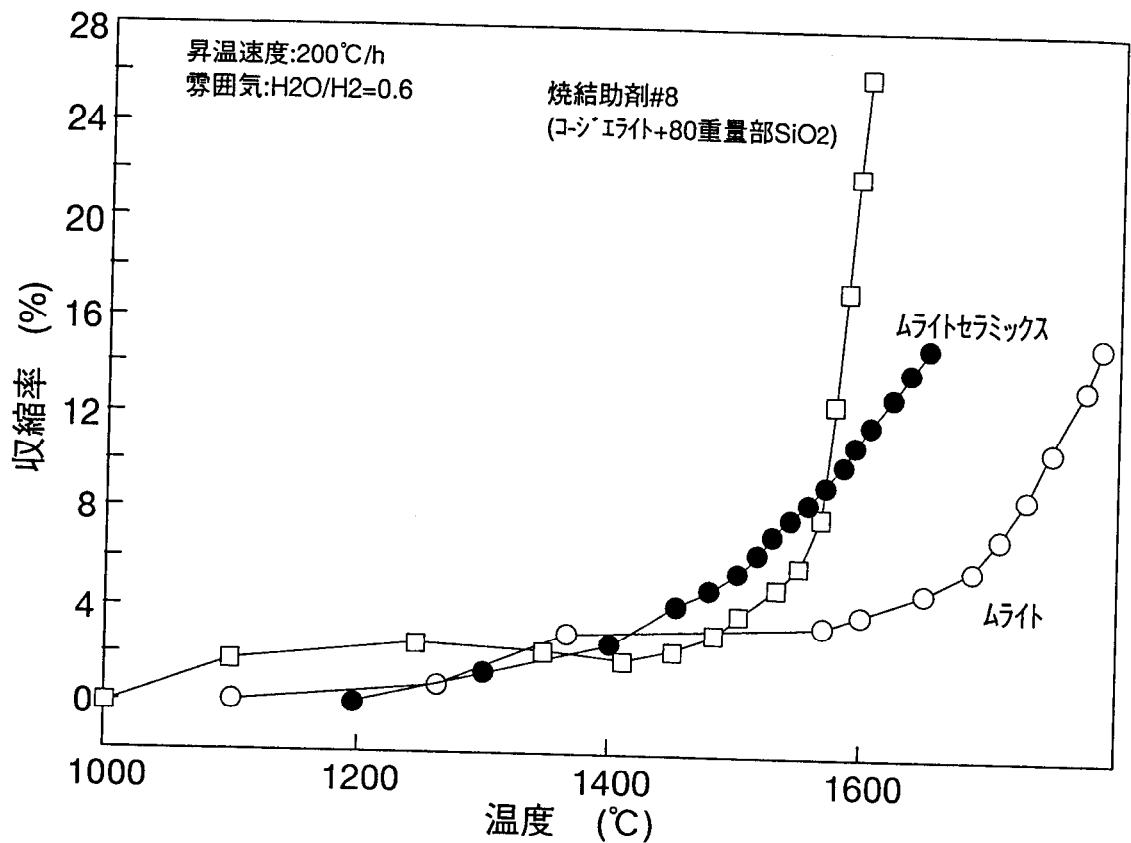


図4.14 μライトセラミックス,μライト及び#8焼結助剤の焼結収縮曲線

表4.4 焼結助剤の種類と組成

焼結助剤 の種類	コージェライト:余剰SiO ₂ (wt%)	原料の配合割合 (wt%)		
		アルミナ	石英	炭酸マグネシウム
#0	100 : 0	34.86	51.36	31.98 (13.78)
#2	80 : 20	27.89	61.09	25.58 (11.02)
#4	60 : 40	20.92	70.82	19.19 (8.27)
#6	40 : 60	13.94	80.54	12.79 (5.51)
#8	20 : 80	6.97	90.24	6.40 (2.76)
#9	10 : 90	3.47	95.14	3.20 (1.38)

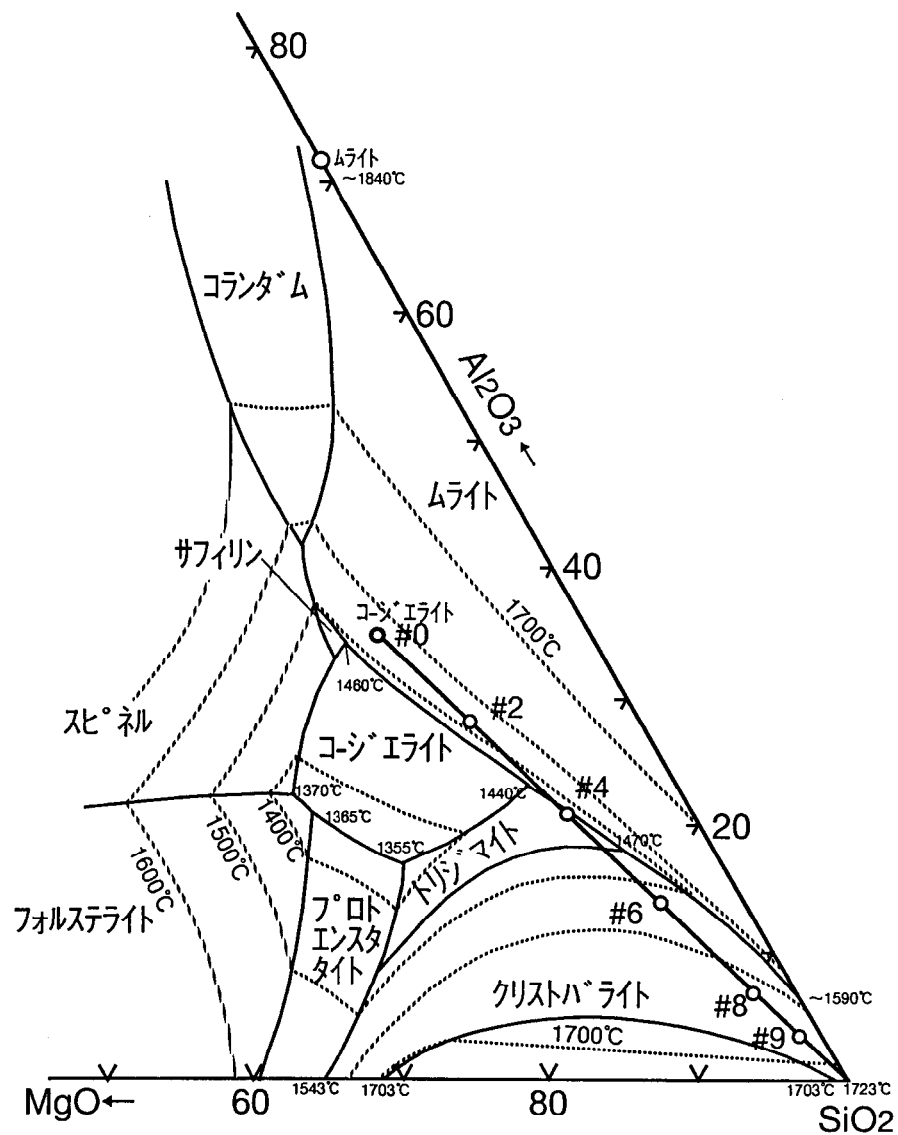


図4.15 Al_2O_3 - MgO - SiO_2 3 成分系状態図と焼結助剤組成

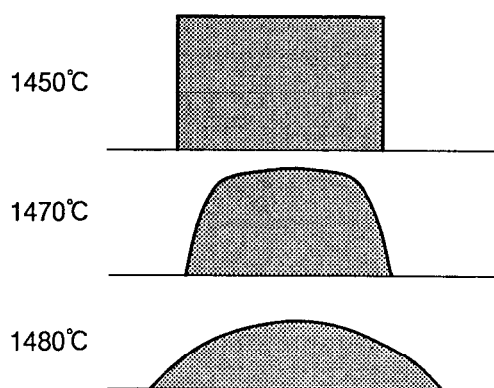


図4.16 #2焼結助剤の圧粉体の形状変化

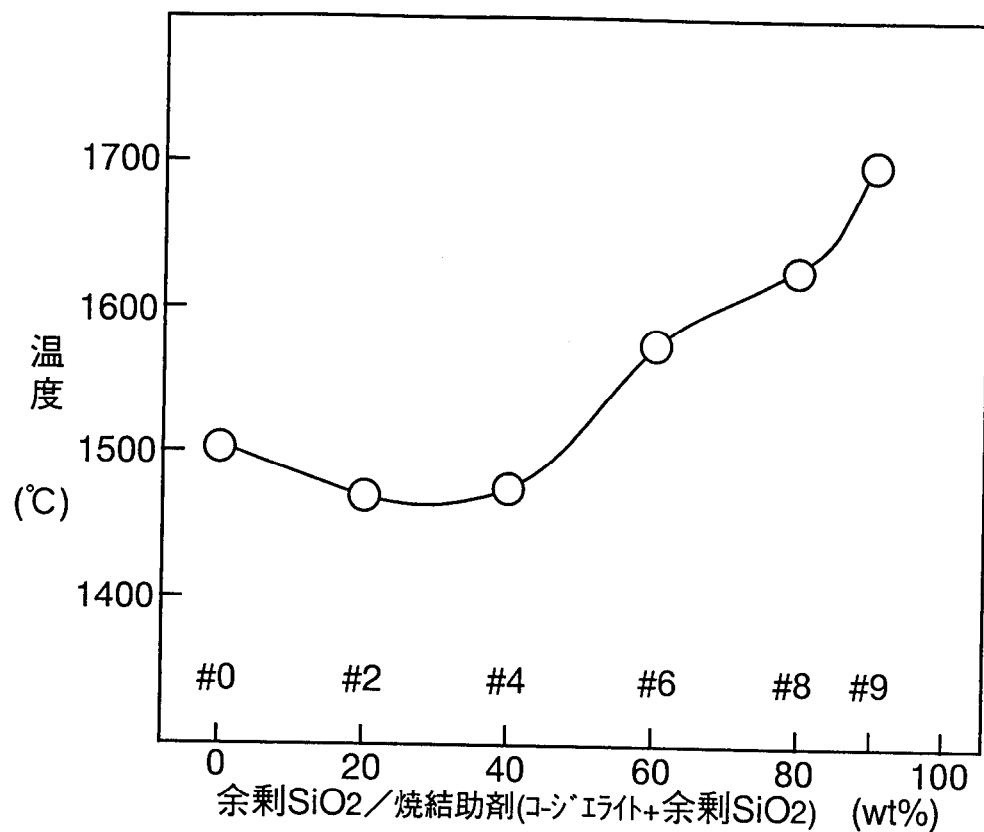


図4.17 焼結助剤中の余剰SiO₂量と溶融温度の関係

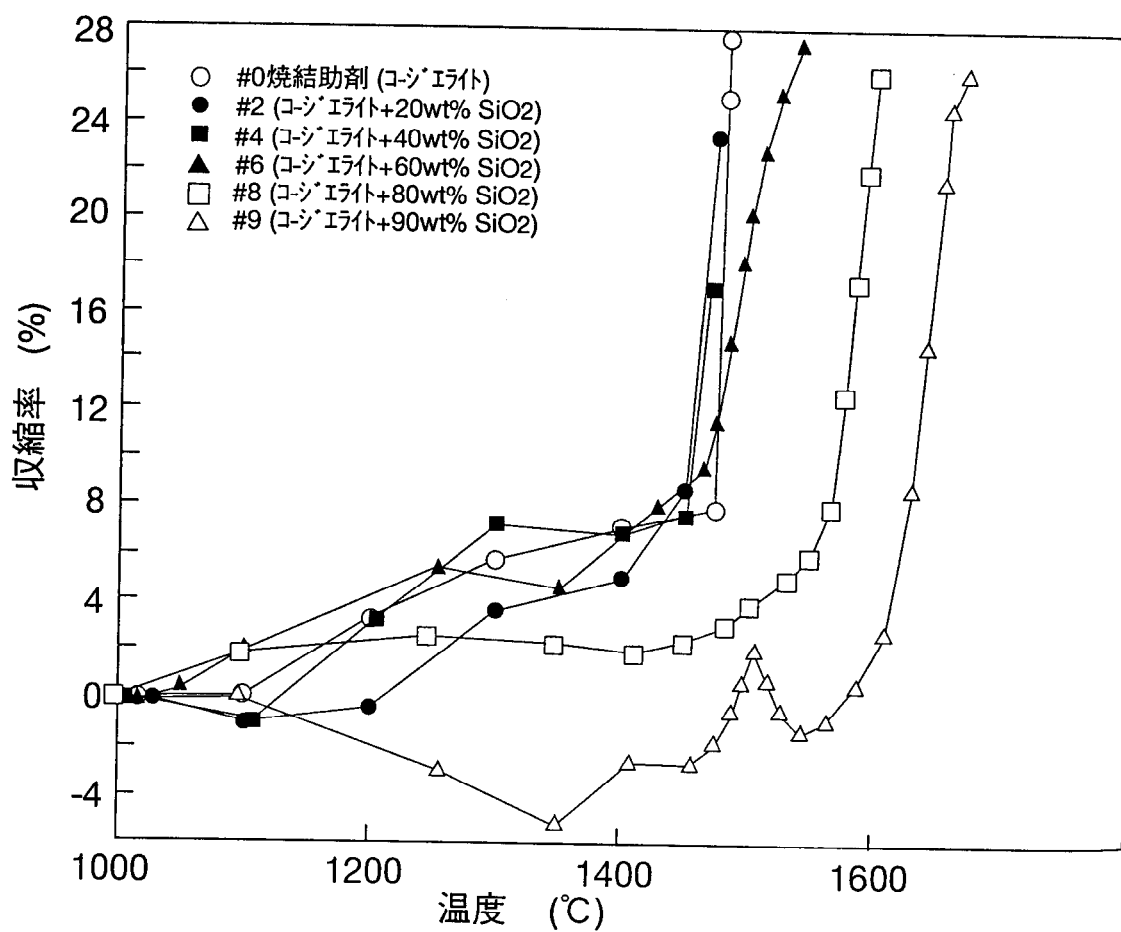


図4.18 種々の組成の焼結助剤の焼結収縮曲線

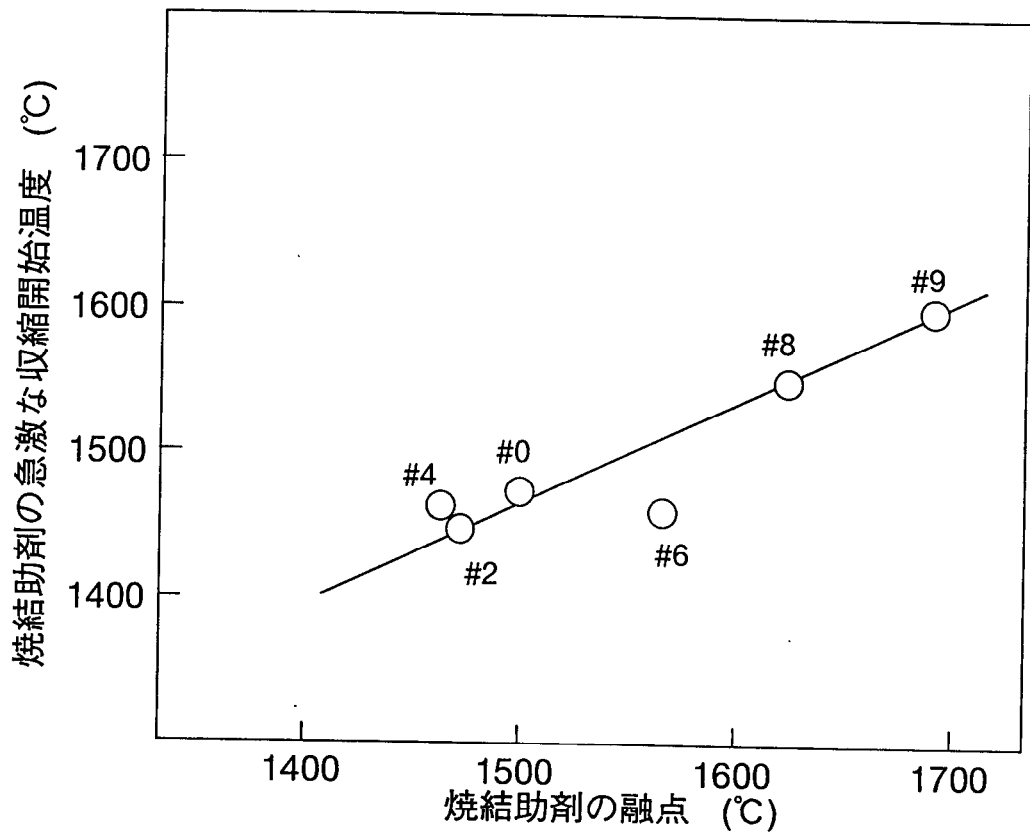


図4.19 焼結助剤の融点と収縮開始温度の関係

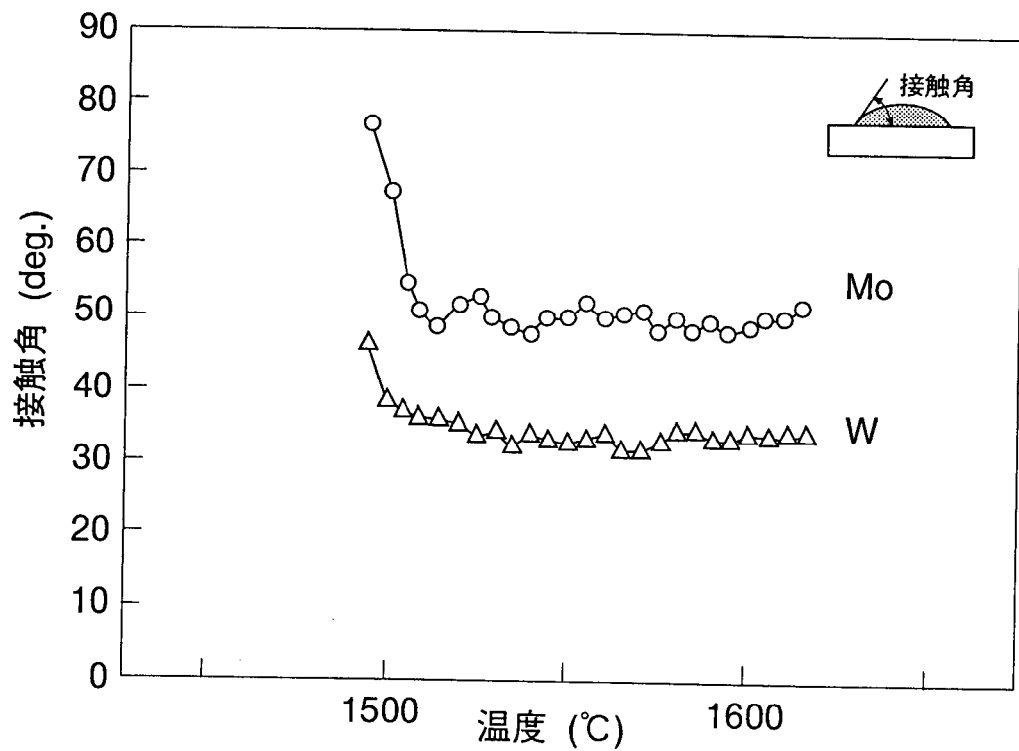


図4.20 N₂/H₂雰囲気での#0焼結助剤(コジエライト組成)融液とMo,Wとの濡れ

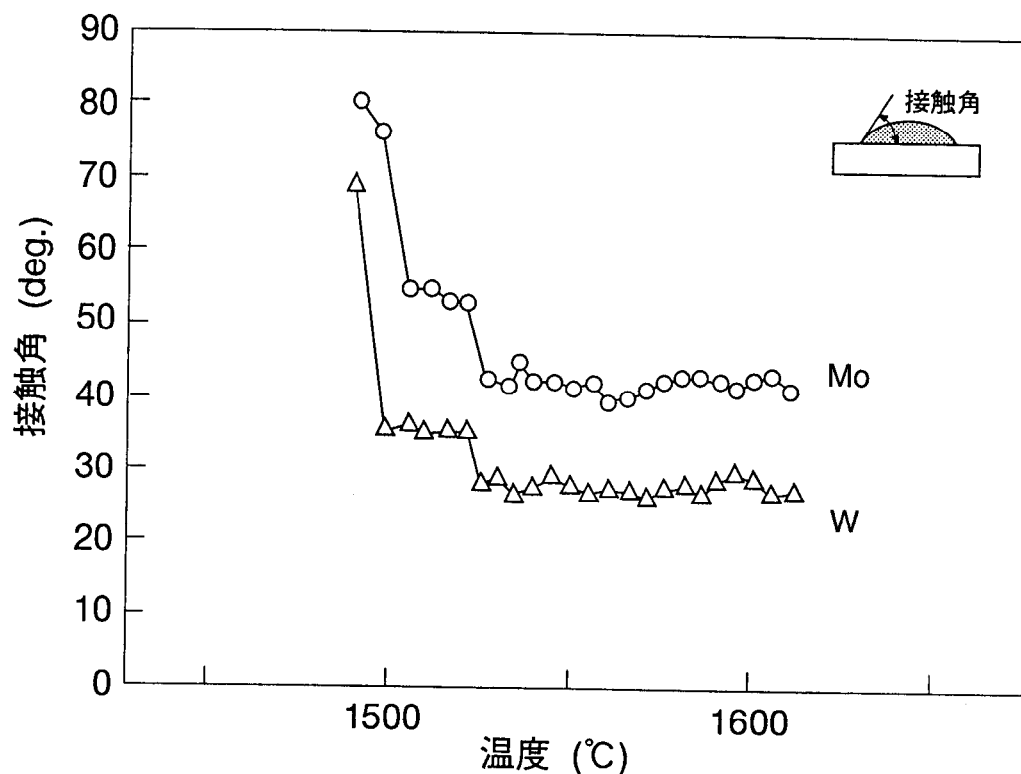


図 4.21 N₂/H₂/H₂O雰囲気での#0焼結助剤(コ-ジ・エライト組成)融液とMo, Wとの濡れ (H₂O/H₂ = 0.6)

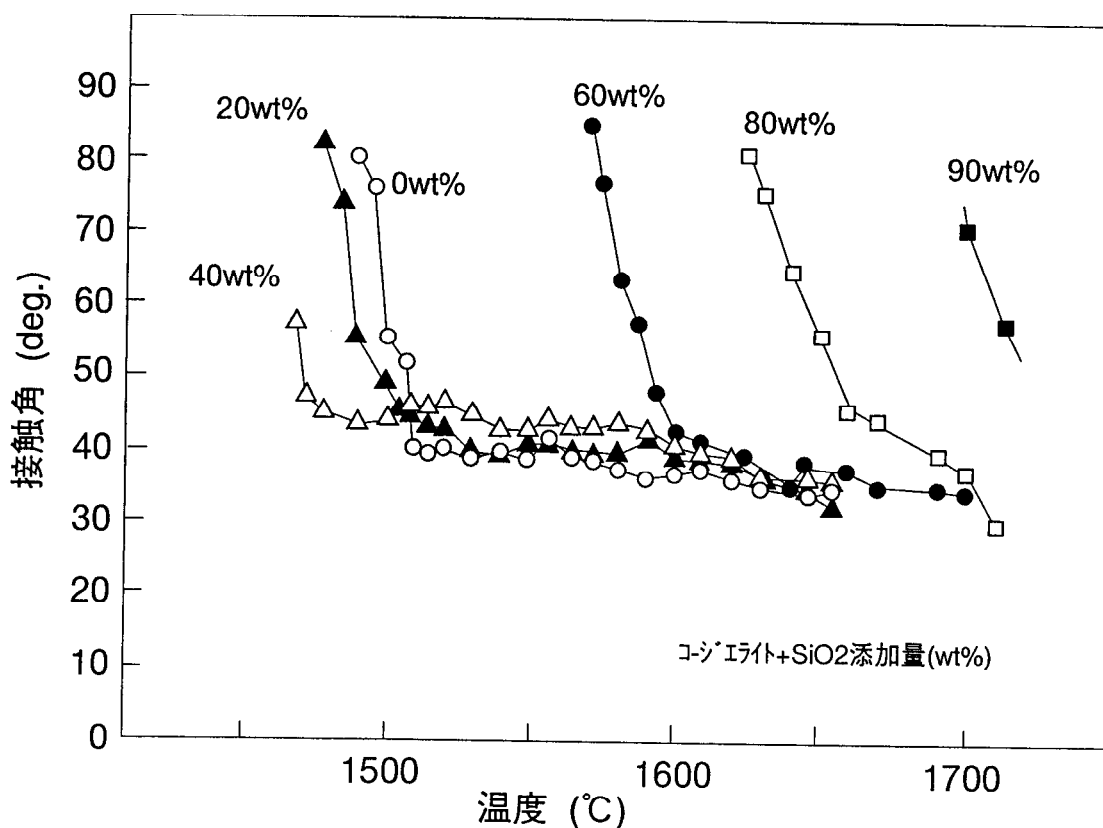


図 4.22 種々の焼結助剤(コ-ジ・エライト+SiO₂)融液とMoとの濡れ (N₂/H₂/H₂O雰囲気, H₂O/H₂ = 0.6)

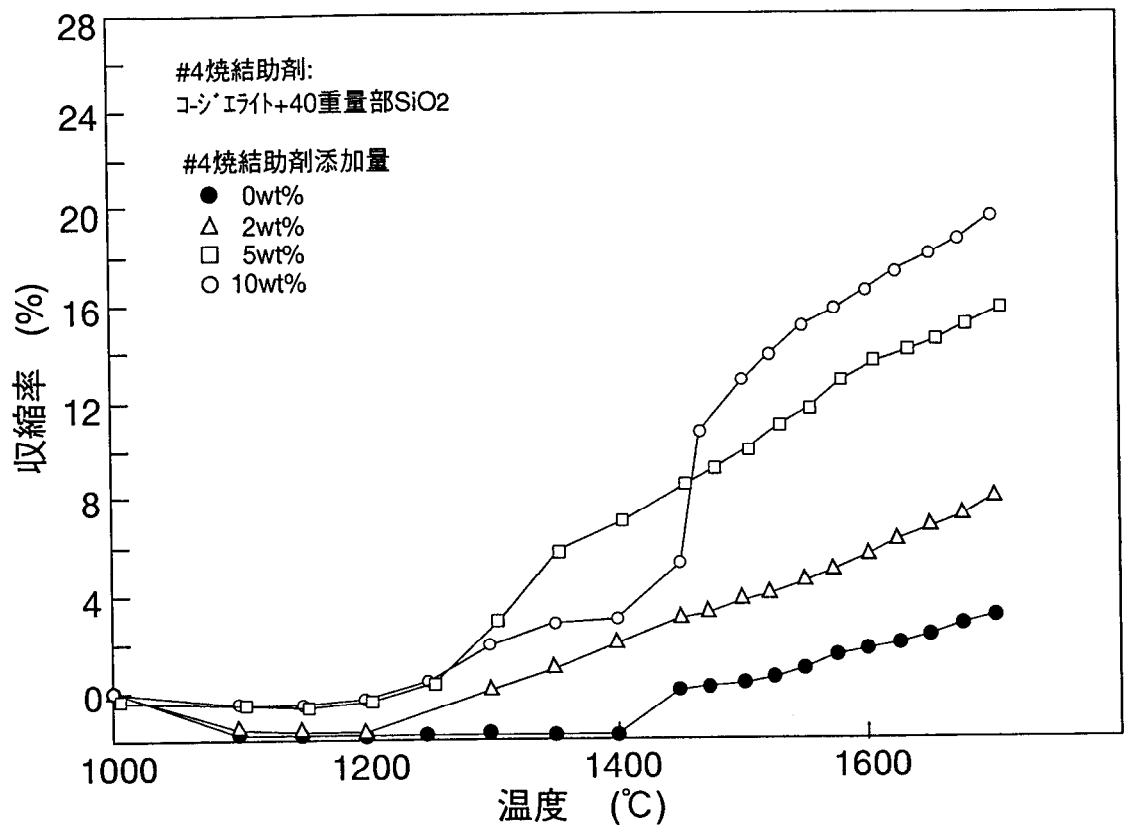


図4.23 2 μ mW+#4焼結助剤圧粉体の焼結助剤添加量と焼成収縮曲線

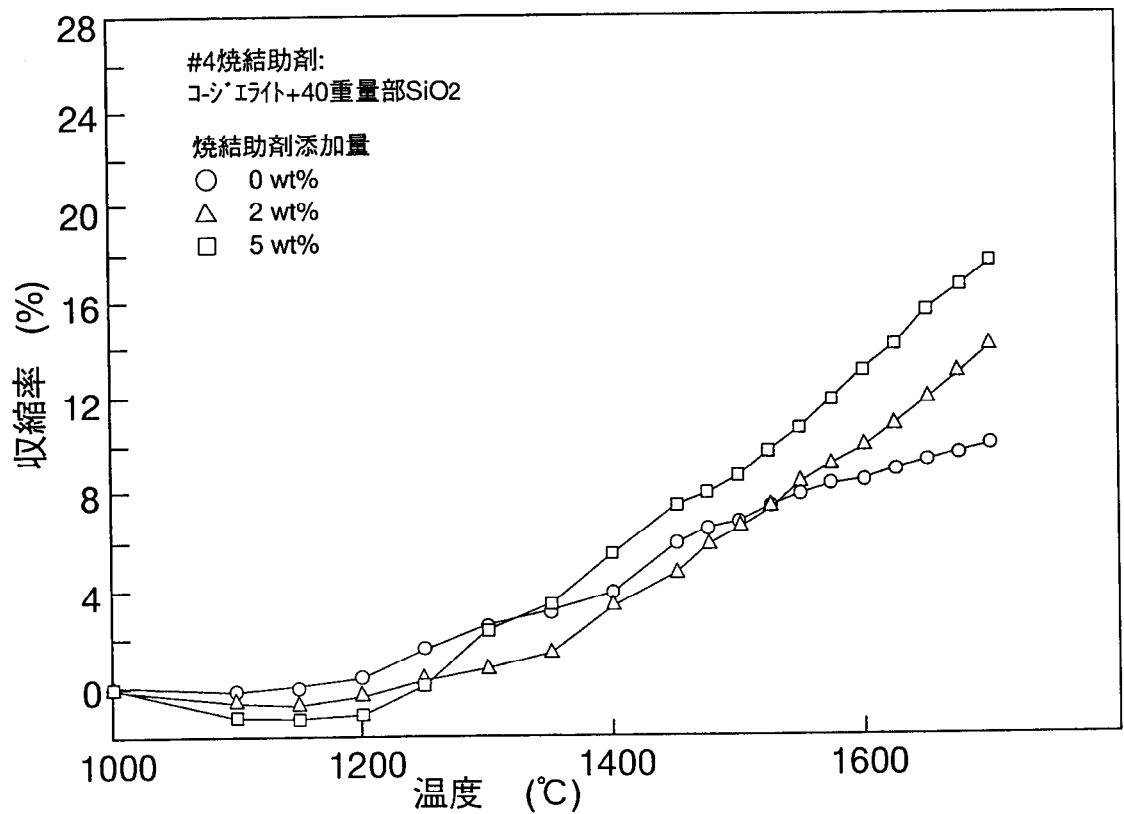


図4.24 2 μ mMo+#4焼結助剤圧粉体の焼結助剤添加量と焼成収縮曲線

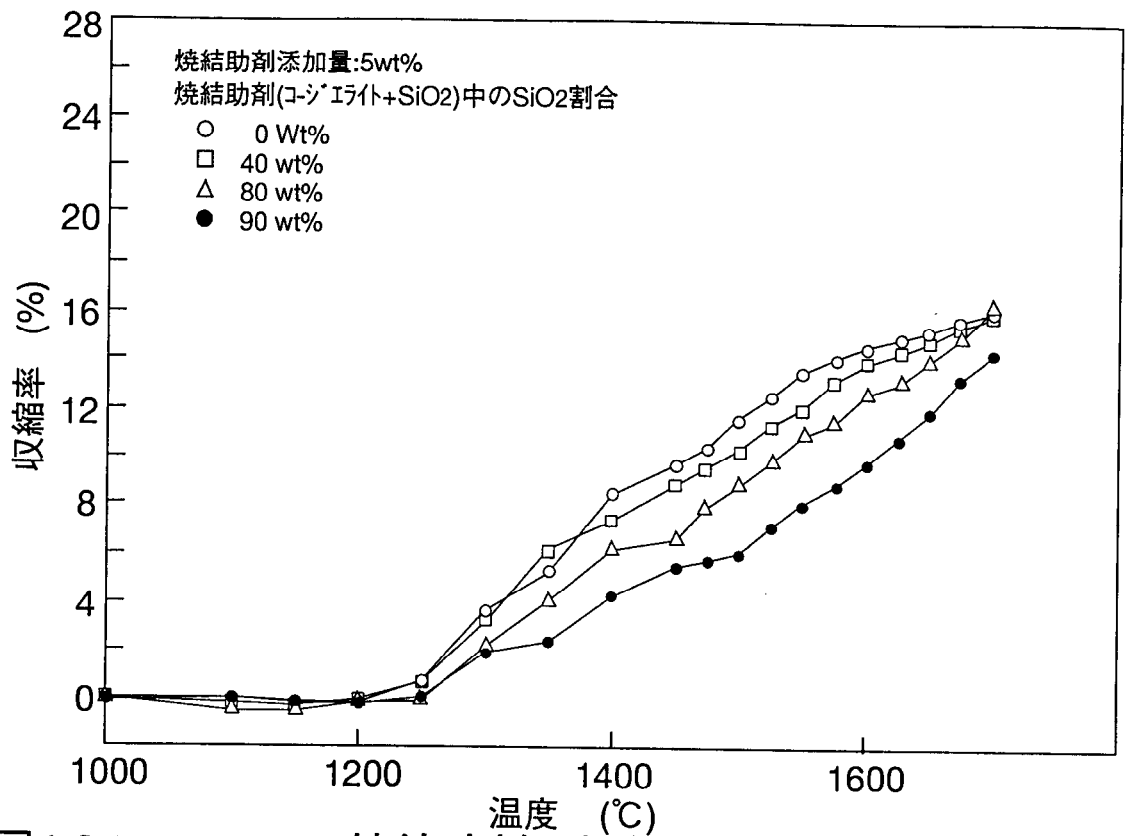


図4.25 2 μ mW+焼結助剤圧粉体の焼結助剤中SiO₂割合と焼成収縮曲線

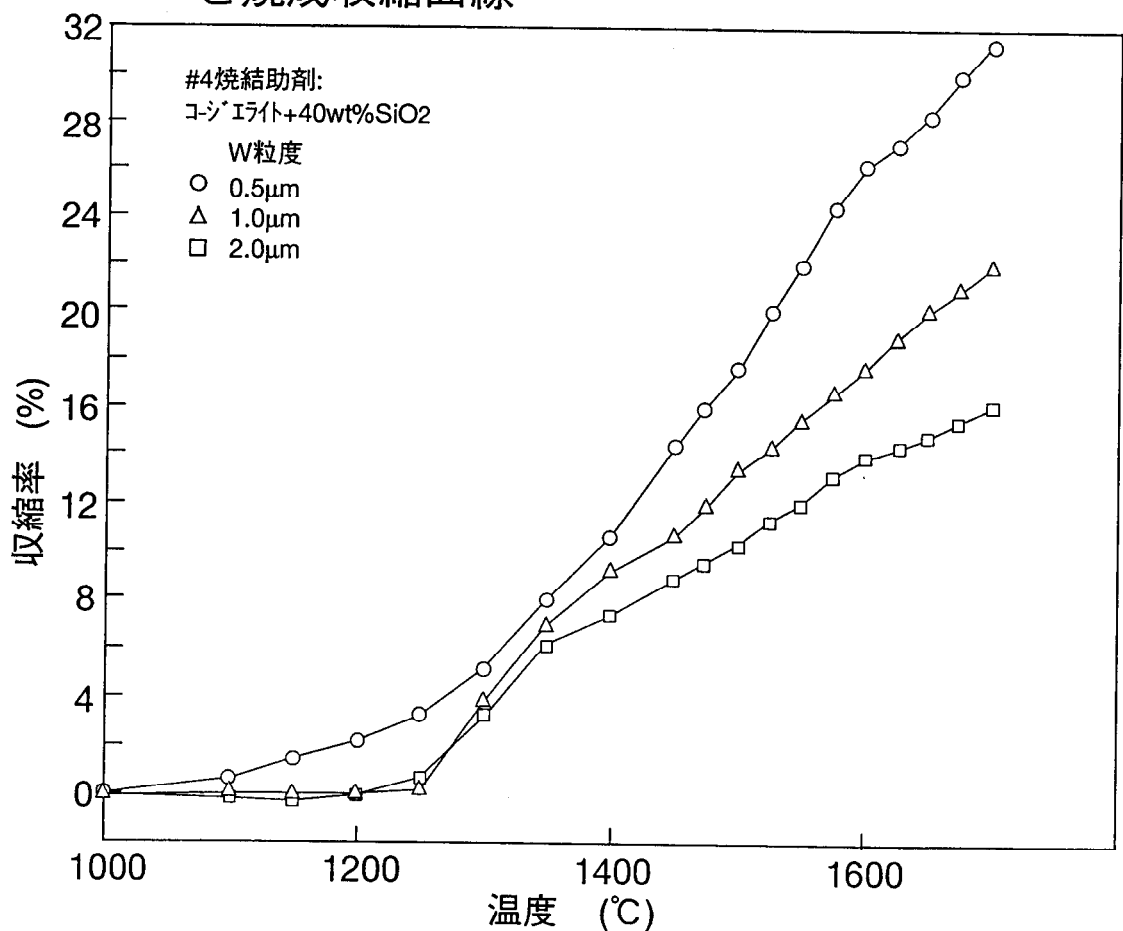


図4.26 W+#4焼結助剤5wt%添加圧粉体のW粒径と焼成収縮曲線

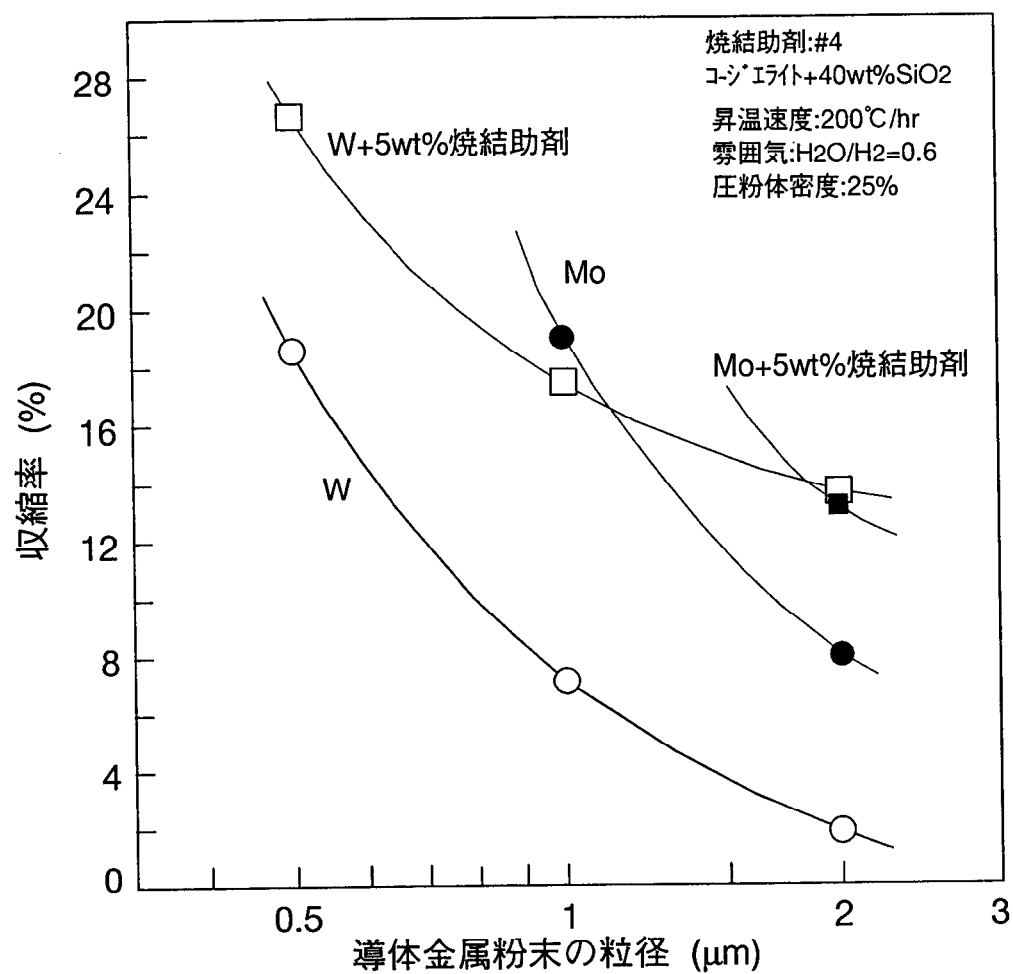


図4.27 導体金属W,Mo粉末圧粉体の粒径と1620°Cでの収縮率

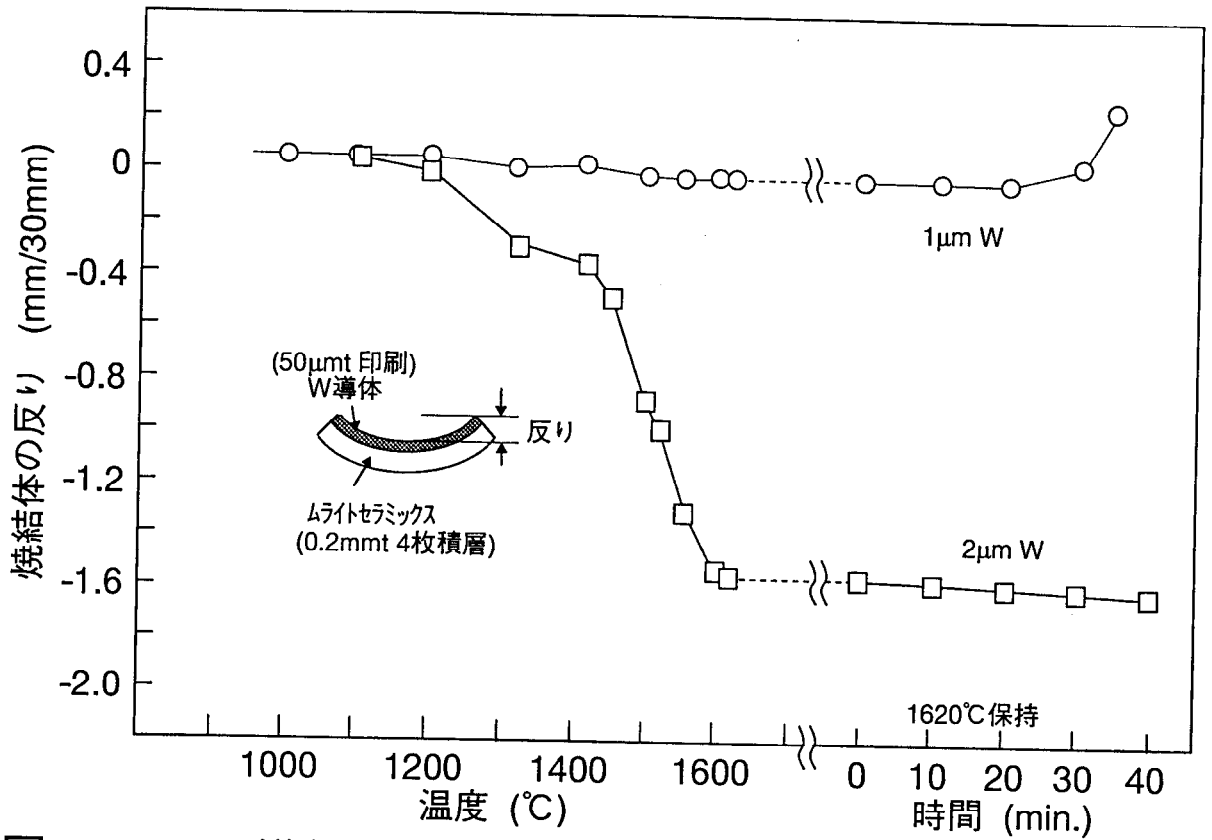


図4.28 W導体を印刷したムライトセラミックスグリーンシートの反りの変化

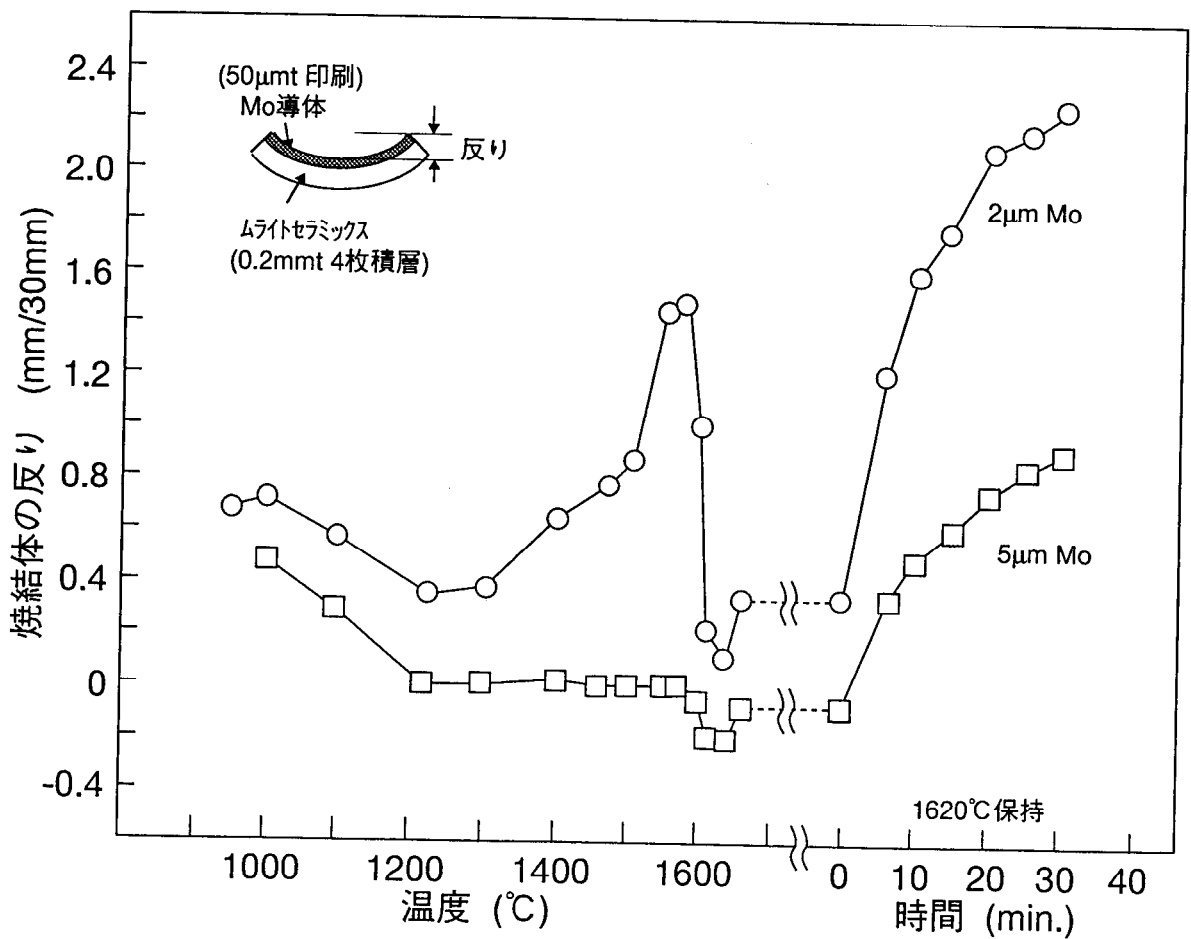


図4.29 Mo導体を印刷したムライトセラミックスグリーンシートの反りの変化

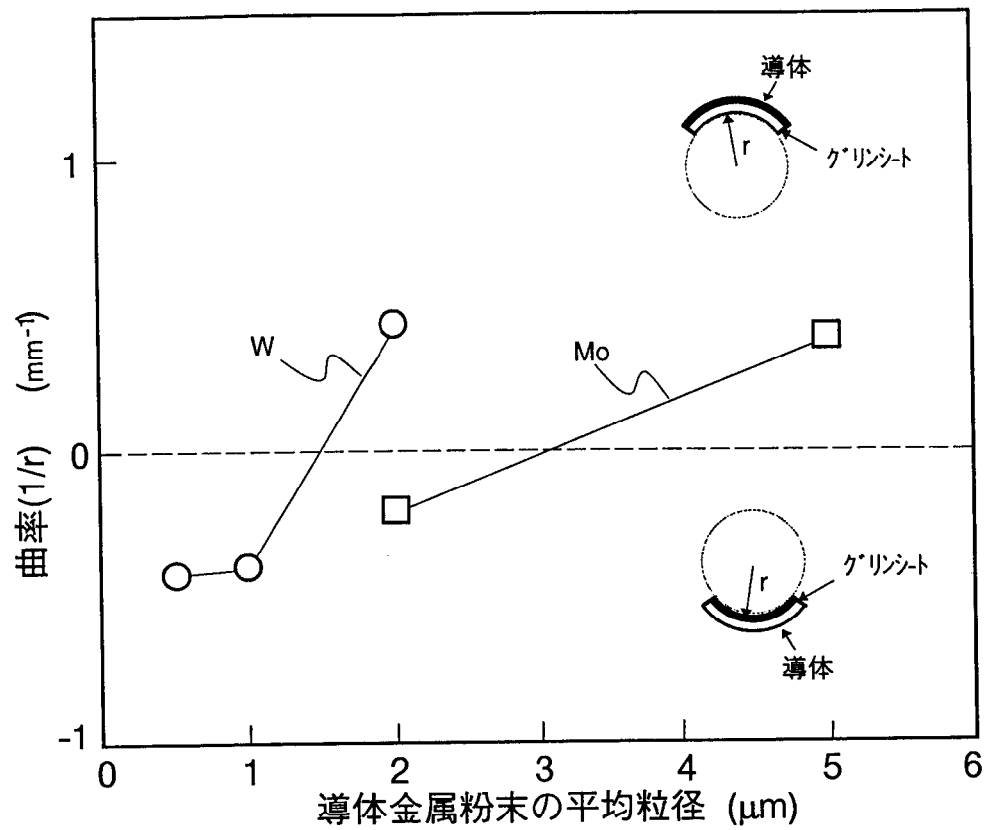


図4.30 導体印刷グリーンシートの反りと導体金属粉末粒径の関係

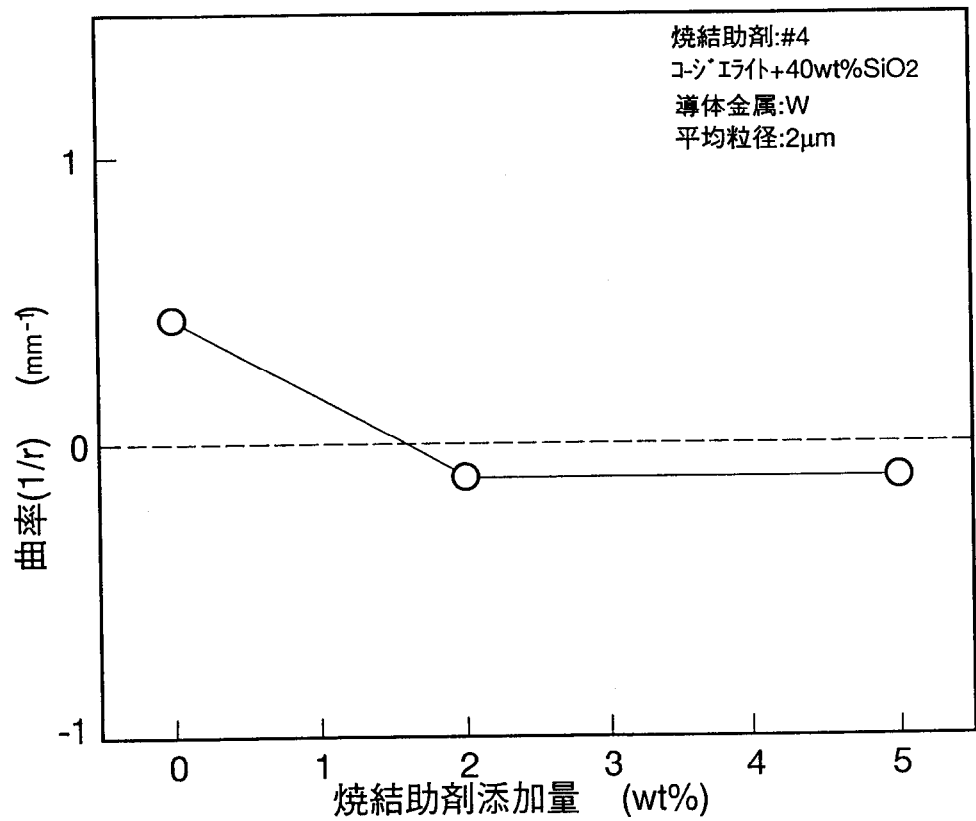


図4.31 W導体印刷グリーンシートの反りと焼結助剤添加量の関係

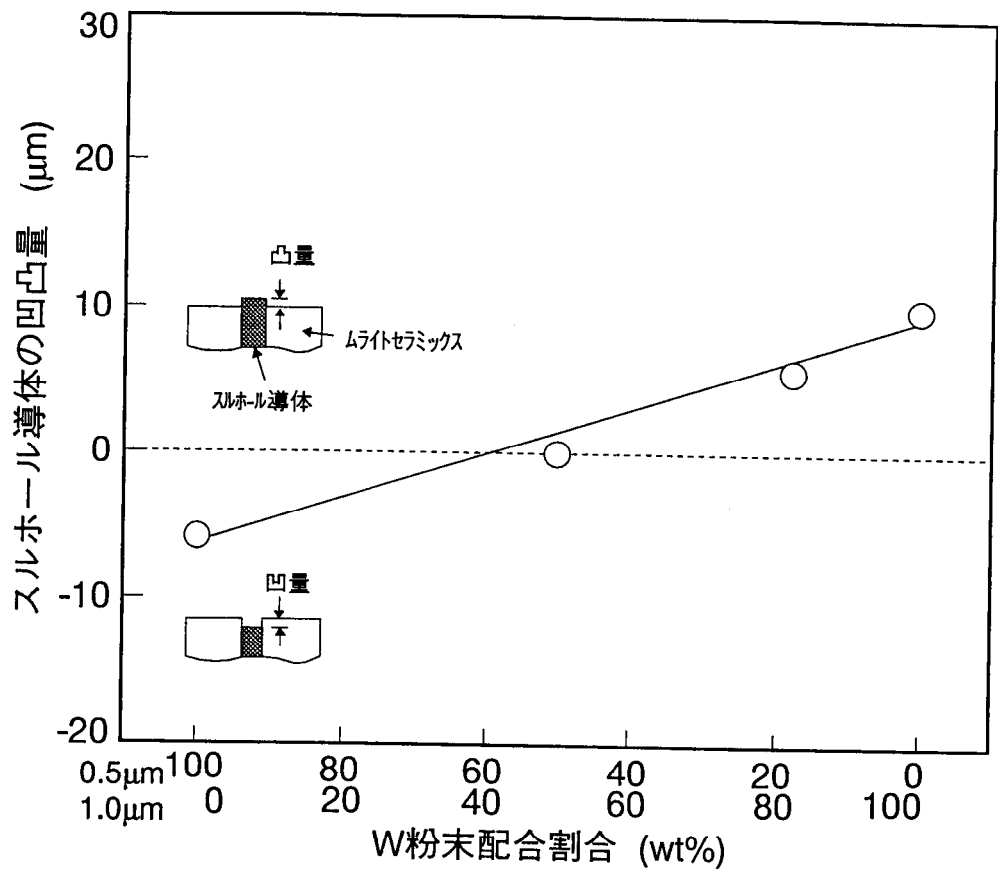


図4.32 スルホールW導体の粒度配合とムライトセラミックスの焼結収縮整合

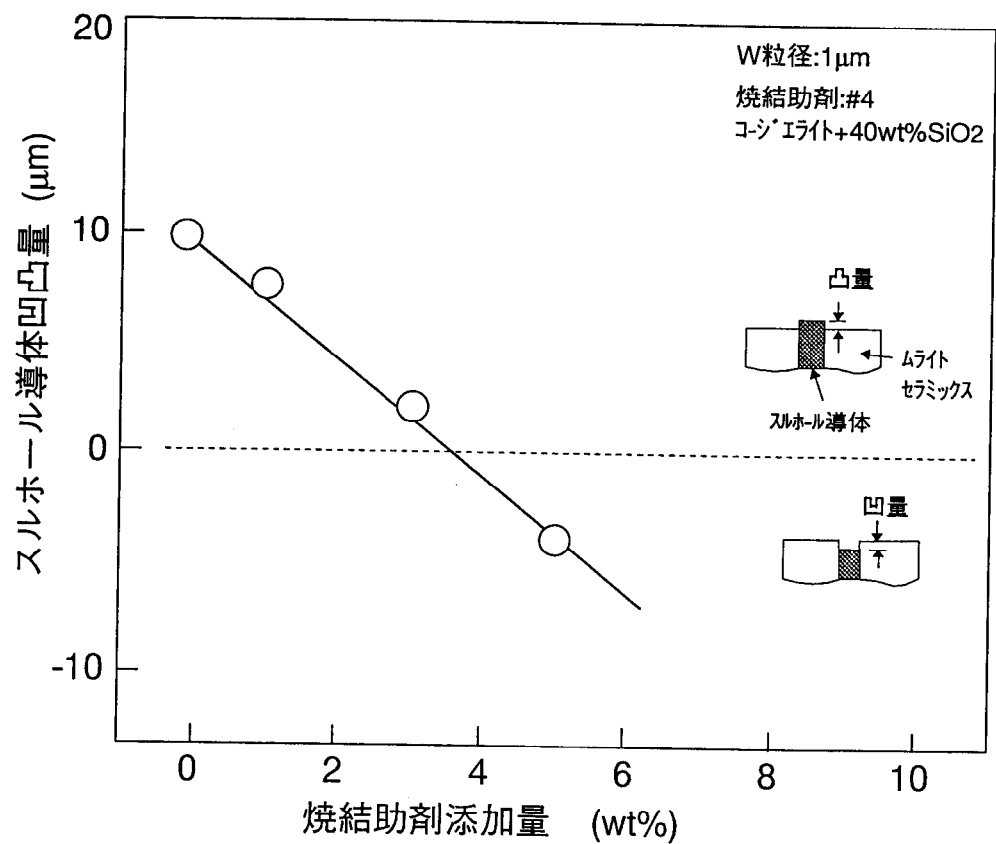


図4.33 焼結助剤添加スルホールW導体とムライトセラミックスの焼結収縮整合

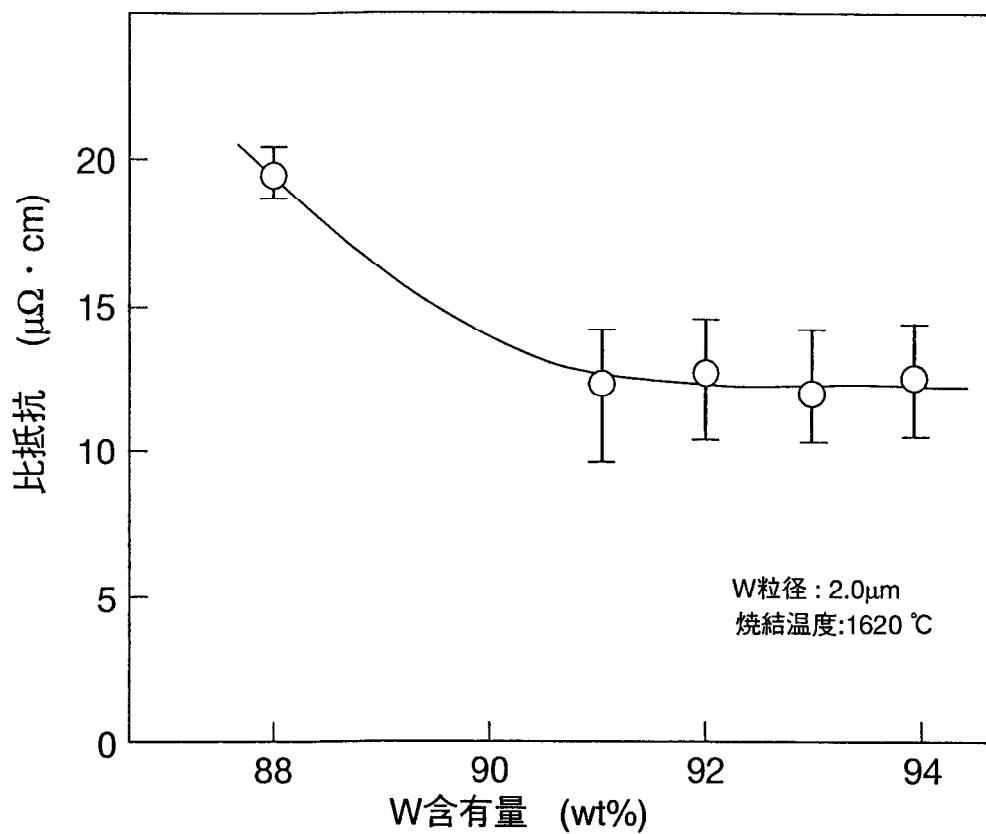
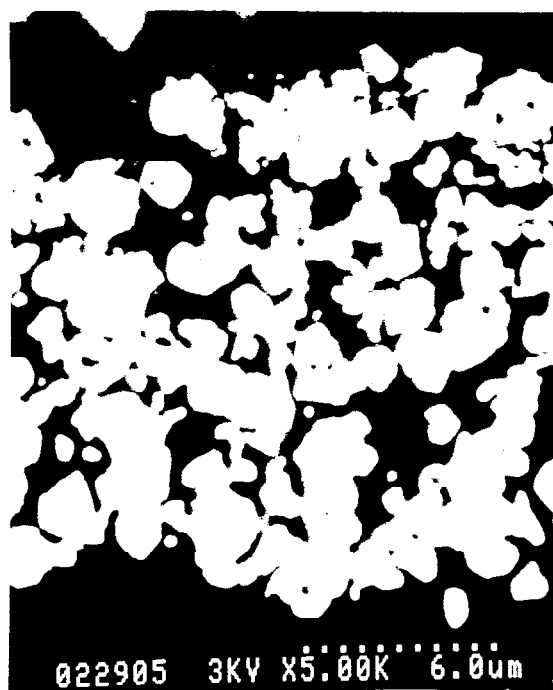


図4.34 配線用導体 $\wedge^{\circ}$ -サ中のW含有量と焼結体比抵抗の関係



W粒径: 2.0 μm
 $\wedge^{\circ}$ -サ中W含有量: 94wt%
 焼結温度: 1620 $^{\circ}\text{C}$

図4.35 W配線導体焼結体の微構造($\underline{\hspace{1cm}} 3\mu\text{m}$)

第5章 ムライトセラミック配線基板の焼成条件の最適化

5. 1 はじめに

第3章で、焼成時の収縮挙動安定性の観点からムライトと焼結助剤の量比及び焼結助剤組成についての検討を進め、ムライト粒子と Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 系焼結助剤から成るムライトセラミックスを開発した。

また、第4章では、ムライトセラミック材料と同時焼結させて、高い寸法精度のセラミック配線基板を得るための配線導体材料について焼成収縮挙動及び液相との濡れ性について検討し、ムライトセラミック材料と焼成収縮が整合したW配線導体材料を開発した。

この章では、開発したムライトセラミック材料とW配線導体材料を用いてムライトセラミック配線基板を高寸法精度に焼結するために焼成条件の最適化を行う。第3章で決定したムライトセラミックスのガラス相は SiO_2 割合が 90wt% と高い。このように SiO_2 割合が高いガラスからは、クリストバライト結晶が析出し易いことが知られており多くの報告がある。¹⁻⁶⁾そこで、ムライトセラミックスのガラス相からのクリストバライト結晶の析出条件を明確にすることで、焼成プロセス及び再加熱プロセスでのクリストバライト結晶析出を抑制することとする。また、ムライトセラミック配線基板を焼成する時の焼成条件と寸法精度及び微構造との関係を調べ、目標とする高寸法精度なムライトセラミック配線基板が得られるように焼成条件を最適化する。続いてムライトセラミック配線基板の材料物性、機械的特性、微構造を明らかにして、ムライトセラミック配線基板を回路基板として実装設計する際に必要となるデータを蓄積することとする。

以下、クリストバライト結晶の析出抑制、ムライトセラミック配線基板の焼成条件の最適化及びムライトセラミック配線基板の諸特性について述べる。

5. 2 Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 系ガラスからのクリストバライト結晶の析出抑制

5.2.1 緒言

ムライトセラミックスはムライトと焼結助剤から成り、導体材料である W と同時焼結される。ムライト単体は LSI 素子より大きな熱膨張率を示すため、LSI 素子と同等の熱膨張率とするためには LSI 素子より熱膨張率が小さな焼結助剤材料と組み合わせる必要がある。このような焼結助剤材料として SiO_2 系ガラスがあり、 Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 系ガラスを選択した。しかし、 SiO_2 系ガラス材料は熱履歴によってクリストバライト結晶が析出し易い。基板内にクリストバライト結晶が析出した場合には、昇降温などの温度サイクル中に急激な体積変化を引き起こしてセラミック回路基板にクラックを発生させる。従って、このような材料を使用するには基板中の SiO_2 系ガラス材料からのクリストバライトの析出・結晶化挙動の把握が不可欠である。

本節では、熱膨張率が LSI 素子と同等なムライトセラミック材料について、焼成プロセス条件からクリストバライト結晶の析出を抑制するために、焼結過程及び再加熱過程におけるクリストバライトの析出・結晶化挙動について検討する。

5.2.2 試料及び実験方法

実験試料の調製：ムライトセラミックスの焼結助剤は、コージェライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)組成となるように配合したセラミック原料粉末と、熱膨張率が小さなシリカ(α -石英)を混合して、 $90.2\text{wt}\%\text{SiO}_2$ - $7.0\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2.8\text{wt}\%\text{MgO}$ の組成の原料粉末を使用した。コージェライト組成の原料粉末には、 α -アルミナ(純度 99.9%)、 α -石英(純度 99.9%)、炭酸マグネシウム($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を使用した。また実験に用いたムライト粉末の組成は $76.0\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ - $23.8\text{wt}\%\text{SiO}_2$ である。なお、この SiO_2 - Al_2O_3 - MgO 系焼結助剤を単独で 1600°C 以上で焼成すると低熱膨張のガラス相となる。クリストバライトの析出・結晶化挙動の観察には、この焼結助剤粉末が 100wt%、及び焼結助剤粉末 70wt%とムライト粉末 30wt%を混合した2種類の原料を用いた。

焼成および結晶相の同定：実験試料の標準焼成条件は、ムライトセラミックスの焼成条件と同様の、昇温速度： $200^\circ\text{C}/\text{時}$ 、最高温度： 1640°C 、保持時間：1.5 時間で、昇温およびピーク保持時は $\text{N}_2+\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ の混合雰囲気、降温時は N_2+H_2 混合雰囲気である。焼成過程での結晶相の変化を調べるための途中取り出し試料は、昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時}$ で所定温度に到達後直ちに急冷($50^\circ\text{C}/\text{分}$)して作製した。結晶相の同定は、試料を乳鉢で粉碎し粉末 X 線回折法で行なった。ここで各結晶相の相対含有量は、各結晶相の質量吸収係数がほぼ等しいことから各結晶相が単独の時の回折強度に対する強度比から求めた。また高温 X 線回折は、試料粉末を Pt ヒータ上に塗付し所定温度まで急速昇温($50^\circ\text{C}/\text{分}$)して所定温度に保持した時の X 線回折ピーク強度の変化を測定した。

熱膨張率の測定：試料の熱膨張率は、レーザ干渉式熱膨張計(真空理工社製:LIX-1)で、昇温速度： $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。

5.2.3 結果及び考察

(1) SiO_2 - Al_2O_3 - MgO ガラスの熱膨張率

図 5.1 に、 $90.2\text{wt}\%\text{SiO}_2$ - $7.0\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ - $2.8\text{wt}\%\text{MgO}$ 系焼結助剤を焼成したガラス、Si チップ、ムライト及びこの焼結助剤とムライト粉末を混合して焼成したムライトセラミックスの熱膨張率を示す。焼結助剤の熱膨張率は Si チップより小さく、この焼結助剤とムライトとの混合比率を調節することによって、ムライトセラミックスの熱膨張係数を Si チップのそれとほぼ一致させることができることがわかる。

(2) 焼成時昇温過程での結晶相変化

ムライトセラミックス焼成時の昇温過程での各結晶相割合の変化を調べるために、 SiO_2 - Al_2O_3 - MgO 系焼結助剤 70wt%とムライト粉末 30wt%を混合した試料を、 1700°C までの各所定温度に達した後急冷しその時の結晶相を X 線回折法で調べた。その結果を図 5.2 に示す。昇温に伴い原料粉末の α -石英の量が減少し、 α -石英が転移したクリストバライトの生成が始まる。このクリストバライトは 1500°C から減少し 1600°C 以上で消滅する。 1600°C 以上で観察される結晶相はムライトのみで、このムライトは 1550°C 以上の温度で割合が減少する。また、反応中間生成物としてコージェライトが観察されるが α -石英と同時に消滅する。

ムライトは 1550°C 以上の温度で減少するがこの原因として、Sessile Drop 法で観察した焼結

助剤の熔融開始温度が約 1600℃であること及び急冷した試料の微構造はムライトとガラス相であることから、ムライトは焼結助剤融液と反応して一部溶解していることが考えられる。そこでムライトの焼結助剤融液への溶解量を調べるために、焼結助剤に対するムライトの混合量を種々変えた試料を 1640℃で焼成した後、X 線回折強度から残存ムライト量を求めた。結果を図 5.3 に示す。溶解量としては初期混合量として、7wt%量のムライトが溶解することがわかる。この時のガラス相の組成は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 93wt%とムライト 7wt%が溶融した組成となり、85.4wt% SiO_2 -12.0wt% Al_2O_3 -2.6wt%MgO となる。

(3) 冷却過程でのクリストバライト析出挙動

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤が 100wt%の試料、及びこの $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 70wt%とムライト粉末 30wt%を混合した試料を、焼成時に 1640℃で 1.5 時間保持した後 1640℃から種々の速度で冷却を行ない、その時のクリストバライトの析出量を X 線回折法で調べた。結果を図 5.4 に示す。冷却速度が 100℃/h 以下では焼結助剤 100wt%の試料及び焼結助剤 70wt%+ムライト粉末 30wt%の試料ともクリストバライトが析出する。一方 200℃/h 以上の冷却速度になると両者とも析出しない。また、焼結助剤 100wt%の試料の方が焼結助剤 70wt%+ムライト粉末 30wt%の試料よりもクリストバライトの析出量が多いことがわかる。次にこのクリストバライトの析出が冷却過程においてどの温度範囲で起こるかを調べるために、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 70wt%とムライト粉末 30wt%を混合した試料を、焼成時に 1640℃で 1.5 時間保持した後 1640℃から所定の温度まで 50℃/h の速度で冷却を行なった後 1200℃/h で急冷を行い、その時のクリストバライトの析出量を X 線回折法で調べた。結果を図 5.5 に示す。1500℃まで徐冷した後急冷した試料ではクリストバライトの析出が認められない。一方 1400℃まで徐冷した後急冷した試料ではクリストバライトの析出が認められる。

以上から、クリストバライト結晶は冷却過程の 1500℃以下の温度で析出するが、この温度範囲を 200℃/h 以上の冷却速度とすることでクリストバライトの析出を抑制できることがわかる。なお、クリストバライトが析出した場合には、冷却過程において 220℃付近でβ型(等軸晶)からα型(斜方晶)への相変態に伴い急激な体積減少が起こるため、クラックの発生につながる。図 5.6 にムライトセラミックスに発生したクラックの例の SEM 写真を示す。発生したクラックはムライト粒子を貫通しており、冷却過程でクラックが発生したことがわかる。

(4) 再加熱過程での結晶相変化

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 70wt%とムライト粉末 30wt%を混合した試料を 1640℃、1.5 時間で焼成した後 1640℃から室温まで急冷を行い、再び昇温速度 300℃/h で 1640℃以下の所定温度まで加熱した後急冷した時の結晶相の変化を図 5.7 に示す。結晶相の割合は X 線回折法から求めた。1200℃以下の加熱では結晶相の変化はなく観察される結晶相はムライトのみで、試料は初期と同様ムライトとガラス相から成る。1225℃以上に加熱するとクリストバライトと α コージェライト及び μ コージェライトが析出してくる。⁷⁾ コージェライトは 1475℃で消滅するが、クリストバライトは 1225℃から 1300℃まで急激に増加するとともに 1500℃まで徐々に増加してゆき、さらに

温度が上昇すると 1525℃から徐々に減少を開始し、1575℃で急激に減少し 1600℃で消滅する。また 1600～1640℃の再加熱で、試料は 1640℃、1.5 時間で焼成した後 1640℃から急冷を行なった初期と同様のムライトとガラス相と成る。なお再加熱温度が 1600℃以上となると(2)で述べた昇温過程の 1600℃以上での結晶相変化と同様となり試料中の結晶相はムライトのみとなる。

次に再加熱過程におけるクリストバライトの析出挙動とガラス相の組成との関係について調べるために、同様の実験を $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 100%の試料についても行なった。焼結助剤 100%の試料を 1640℃、1.5 時間で焼成した後 1640℃から急冷を行なった試料はガラス相のみであった。この試料について昇温速度 300℃/h で 1640℃以下の所定の温度まで加熱した後急冷した時のクリストバライト結晶の析出状態を調べた。結果を表 5.1 に示す。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 70wt%とムライト粉末 30wt%を混合した試料の再加熱過程におけるクリストバライトの析出開始温度が 1225℃であったのに対して、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 100wt%の試料では 1200℃と低い。同様にクリストバライト結晶の減少開始温度は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 70wt%とムライト粉末 30wt%を混合した試料では 1525℃であったのに対して、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 100wt%の試料では 1600℃で高い。すなわち、クリストバライトの析出開始温度と減少開始温度の幅に相当するクリストバライトの結晶化の温度範囲は、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 70wt%とムライト粉末 30wt%を混合した試料では 300℃であるのに対して、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤 100wt%の試料では 400℃と広いことがわかる。

以上で述べたガラス相の組成とクリストバライト結晶の析出挙動の関係は、一般的に知られているようなガラスの粘度と結晶析出の関係があてはまるのかどうかについて以下考察を行なった。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤組成のガラス単独と $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤に 7wt%のムライトが溶解したガラスについて、各温度での粘度を Fulcher の経験式と Lakatos の実験式から計算してプロットすると図 5.8 となる。⁸⁾同じ温度では、ムライトが溶解したガラスの粘度の方がガラス単独の粘度より高いことから、ムライトの溶解によってガラスの粘度が上昇することがわかる。ここでそれぞれの組成のガラスからクリストバライトの結晶が析出を開始する温度での粘度は、ガラス単独では 1225℃で $10^{4.4}$ ポイズ、またムライト溶解ガラスでは 1200℃で $10^{4.5}$ ポイズで、両者ともほぼ同じ値である。従って、この $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系のガラスは、300℃/h 昇温において粘度が約 $10^{4.4}$ から $10^{4.5}$ ポイズになった時にクリストバライトの結晶が析出を開始すると考えられる。

続いて、クリストバライト結晶の消滅温度とガラス組成との関係についての考察を行なった。クリストバライト結晶の消滅は共存する融液と関係があると考えられるため、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 三元状態図から各ガラス組成の凝固開始温度を調べた。⁹⁾凝固開始温度は、ガラス単独の組成では 1610℃、またムライト溶解ガラスの組成では 1530℃である。これらは先に述べたクリストバライト結晶の消滅温度の、ガラス単独では 1600℃及びムライト溶解ガラスでは 1525℃と良く一致している。すなわち、再加熱過程で各ガラス組成に発生する融液にクリストバライトが徐々に溶解してゆく。さらに温度が上昇して凝固開始温度付近に達した時に、クリストバライト結晶が完全に溶解し、その結果クリストバライト結晶が消滅するものと考えられる。なお、上記のクリス

トバライト結晶の析出は 300℃/h 昇温についての結果であるが、所定温度に保持した時の保持時間とクリストバライト結晶の析出との関係を調べた。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤組成の試料を 1640℃、1.5 時間で焼成した後 1640℃から室温まで急冷を行なった後粉碎した試料について、高温 X 線回折法で 50℃/分の速度にて所定温度まで昇温した後保持時間に対するクリストバライト結晶の析出挙動について調べた。結果を図 5.9 に示す。1050℃では 1 時間以上保持してもクリストバライト結晶の析出は起こらない。1100℃では約 20 分保持後からクリストバライト結晶の回折ピークが観察され、1150℃、1200℃と保持温度が高くなるほど短時間でクリストバライト結晶の析出が始まる。1250℃、1300℃では昇温の途中で既にクリストバライト結晶の析出が起こっている。一方、300℃/時で昇温した時のクリストバライト結晶の析出は 1200℃から認められたが、これは 1100℃では約 20 分保持後からクリストバライト結晶の析出が認められること及び 300℃/時で昇温した場合は 1100℃から 1200℃までに 20 分かかることが原因と考えられる。この結果から、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤に 7wt%のムライトが溶解したガラスを 300℃/時で昇温した時のクリストバライト結晶の析出は 1225℃から認められたが、高温に保持した場合には 1225℃より約 100℃低い温度からクリストバライト結晶の析出が起これと考えられる。

なお、ムライトセラミック配線基板としてのクリストバライト結晶析出を考える場合には、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤とムライトから成るムライトセラミックスだけでなく、配線材料の影響すなわち W 金属粉末の影響も調べる必要がある。そこで、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系焼結助剤組成 70wt%と W 粉末 30wt%を混合した試料を 1640℃で 1.5 時間焼成後、種々の速度で冷却した時のクリストバライト結晶析出量を X 線回折法で測定した。結果を図 5.10 に示す。焼結助剤 100%の試料では冷却速度が 200℃/hr 以下でクリストバライト結晶析出が認められないが、焼結助剤+W試料では 1200℃/hr 以下でクリストバライト結晶析出が認められる。すなわち、W 導体によってクリストバライト結晶析出が加速されることがわかる。また、W 板上に焼結助剤を溶解させた系でのクリストバライト結晶析出挙動はほぼ焼結助剤 100%試料と同じであった。したがって、W 導体によるクリストバライト結晶析出の加速は、W 金属表面の化学的作用ではなく結晶核的な働きによるものと考えられる。

5.2.4 結言

Si チップより低熱膨張率の 90.2wt% $\text{SiO}_2\text{-7.0Al}_2\text{O}_3\text{-2.8MgO}$ 組成のガラス、及びこれと同等組成の焼結助剤とムライト粉末を混合して 1640℃で焼成したムライトセラミックスのガラス相からのクリストバライト結晶の析出について検討し以下の結果を得た。

- (1) 焼成時の冷却過程でのクリストバライト結晶の析出は、冷却時の温度プロファイルに依存し、冷却速度が小さいほどクリストバライト結晶は析出し易い。なお、冷却速度を 200℃/h 以上とすることでクリストバライト結晶の析出を抑制できる。
- (2) 再加熱過程でのクリストバライト結晶の析出を抑制するには、析出開始温度 1225℃以下の温度範囲内での加熱にとどめる、あるいは析出開始温度以上に加熱する場合にはクリストバライトが融解する温度 1525℃以上まで加熱した後に(1)で述べたようなクリストバライト結晶が析出し

ないような冷却プロファイルで冷却する必要がある。

(3)焼結助剤とムライト粉末の混合物を 1640℃で焼成すると焼結助剤融液にムライトが約 7wt%溶解する。このムライトの溶解によって焼結助剤組成単独のガラスと比べ、焼成時の冷却過程でクリストバライト結晶の析出が起こりにくくなる、また再加熱過程でのクリストバライト結晶の析出開始温度は高くなると同時にクリストバライト結晶の融解温度は低くなる。

なお、上記のようなクリストバライト結晶の析出挙動を有するムライトセラミックスを配線基板材料として使用する場合には、これまで述べた温度制約条件とクリストバライト結晶の析出挙動だけでなく、配線材料である金属導体材料との相互作用、すなわちムライトセラミック配線基板としてのクリストバライト結晶の析出についても調べる必要があるものと考えられる。

5. 3 ムライトセラミック配線基板の微構造と焼結条件

5.3.1 緒言

セラミック配線基板において、基板構成材料のセラミックス及び配線材料である導体金属の微構造を制御することは焼成工程における重要な課題である。すなわち、これらの微構造を制御することで、目標とするセラミック配線基板の寸法精度、基板(抗折)強度・表面メタライズ接着強度等の機械的特性、表面粗さ及び密度、絶縁抵抗・誘電率や配線抵抗等の電気的特性が得られる。一般的に焼結体の微構造は、焼結条件である温度、時間及び雰囲気によって影響を受ける。しかしながら、焼結条件の影響の受け方もセラミック配線基板を構成する材料系と密接な関係があると同時に、材料組成だけでなく材料の粒度分布、不純物や添加物等によっても焼結条件の影響の受け方が異なる。このような理由から、これまでセラミック配線基板について焼結条件と微構造や寸法精度、抗折強度・表面メタライズ接着強度、表面粗さ及び密度等についての詳細な報告はほとんどないのが現状である。

本研究では、Wを導体材料とするムライトセラミック配線基板について、焼成条件とムライトセラミックス及びWメタライズの微構造、焼成収縮率・反り、抗折強度・表面メタライズ接着強度、表面粗さ及び密度との関係を調べ、最適な微構造を得るための焼結条件を検討した結果について述べる。

5.3.2 試料及び実験方法

試料： 実験に用いたムライトグリーンシートの配合組成は表 5.2 に示す通りで、グリーンシートの厚さは 0.23mm、成形用のバインダは PVB(ポリビニルブチラール)樹脂、可塑剤は BPBG(ブチルフタリルブチルグリコレート)である。グリーンシートの積層は加熱板を有するプレス装置(コータキ社製)を用い、温度:120℃、時間:15 分、圧力:100kg/cm² の条件で行なった。また、W 導体パターンの形成は、W ペースト(W 粉末:平均粒径 2.0μmW+0.5μmW、ペースト用バインダ:エチルセルロース+ポリビニルブチラール)を用いてスクリーン印刷で行なった。

焼成方法： 試料の焼成実験には、Mo 発熱体のバッチ型焼結炉(ヤマザキ電機社製、炉内寸法:460W×400H×1600mmL)を用いた。図 5.11 に、標準焼成条件とした温度及び雰囲気のプロフ

ァイルを示す。検討した焼結条件は、最高温度:1600、1620、1640℃、保持時間:1.5 時間、雰囲気は N_2 と H_2 の混合ガスを温度制御された温水中を通過させることによる N_2 、 H_2 、 H_2O 混合雰囲気中で H_2O/H_2 (体積比)が 0.5、0.2 となるようにした。ここで、 H_2O の導入は昇温過程及び最高温度保持時で、降温過程は N_2 、 H_2 雰囲気とした。また H_2O/H_2 (体積比)の標準は 0.5 で、 H_2O/H_2 を 0.2 とする場合は 1540℃から最高温度保持時を変更した。ここで、雰囲気中の H_2O はグリーンシート成形用バインダ及びペースト用バインダすなわち有機物(C:カーボン)を CO 、 CO_2 として除去する目的で、また H_2 は導体材料の W の酸化防止が目的である。これらの反応は焼成工程の各温度で H_2O と H_2 の分圧と温度に依存、すなわち熱力学に基づいて進行するものと考えられる。この H_2O/H_2 分圧比と C および W の酸化還元の関係を図に示す。また、焼成時の台板には多孔質セッタ(ニチアス社製、ルビールセッタ)を用いた。なお、焼成条件検討に際しては、焼成条件以外の条件たとえば、グリーンシートロット、サンプルの寸法及び個数、炉内の配置等は全て同じにした。

めっき及び熱処理： 基板表面の W 導体部へのめっきは、Ni-0.5%B を $5\mu m$ (カニゼン社:SB-55)つけた後、続いて Au を $0.2\mu m$ (EEJA 社:レクトロレスプレップ)をつけた。めっきを行なった試料の熱処理は、Mo 発熱体の箱型電気炉を用い、昇温速度:800℃/時、温度:800℃、時間:10 分、雰囲気: $N_2/H_2=1:1$ で行なった。

測定方法：

密度； 焼結体の密度はアルキメデス法で次式から求めた。

$$\text{密度} = W_0 / (W_0 - W_1) \cdot \rho$$

ここで、 W_0 :試料の空气中重量(g)、 W_1 :試料の水中重量(g)、 ρ :測定水温での水の密度(g/cm^3)である。

表面粗さ； 試料の表面粗さは、表面粗さ計(小坂製:SE-3E, SE-30D)で測定した。

焼結収縮率、基板の反り； 焼結収縮率は焼結前後の試料寸法を、小型試料についてはマイクロメータ及びノギスで、また基板については 3 次元寸法測定機(VIEW ENGINEERING INC. MODEL-1200)で測定し、次式から求めた。

$$\text{収縮率}(\%) = (L_0 - L) / L_0 \cdot 100$$

ここで、 L_0 :焼結前の試料寸法、 L :焼結後の試料寸法である。

抗折強度； 焼結体の抗折強度は、材料試験機(アイコウエンジニアリング社:1301 型)で、3 点曲げ(JIS R1601-1981)治具を用い、次式から求めた。測定条件は、スパン:30 mm、ヘッドスピード:5mm/分である。

$$\text{抗折強度}(kg/mm^2) = 3PL / (2a^2 \cdot b)$$

ここで P:抗折破壊時の荷重(kg)、L:スパン距離(mm)、a:試料厚さ、b:試料幅(mm)である。抗折強度測定用サンプルは、実使用時の抗折強度を調べるという観点から焼結後のムライトセラミック配線基板を切断しただけの、 $4 \times 35 \times 1mm$ の寸法としたものを用いた。

メタライズ接着強度；メタライズ接着強度は、基板表面の W パターン($1.5mm \square$)に、Ni/Au めっき及び熱処理を行なった後、引張り用の $\phi 0.5mm$ の Cu 線をはんだ付けし、引張り試験機(東洋精

機製)を用い、引張り速度:20cm/分で測定した。

微構造観察； 試料の表裏面の観察は、SEM(日立製:S-500A)で行なった。また微構造及びめっき後のメタライズ部の断面観察は、サンプルをエポキシ樹脂に埋込み、切断(ビューラ製:アイソメット)、研磨(ビューラ製:ミニメット, 0.25 μ m ダイヤモンド砥粒仕上げ)をした後、必要に応じてエッチング(90℃, 10%NaOH)をし、金属顕微鏡(ニコン製)で行なった。

結晶相の同定； 結晶相の同定には、粉末X線回折装置(フィリップス製:PW-1050/1390)で測定した。照射条件は、電圧:50kV、電流:30mA、ターゲット:Cu である。

5.3.3 実験結果および考察

(1) 昇温速度と焼結体密度

セラミック配線基板の焼結工程において、グリーンシート成形用の有機樹脂及び導体ペースト中の有機樹脂を除去する脱バインダ工程は、焼結体中の気孔量と密接な関係がある。すなわち、脱バインダが不十分のまま焼結が行なわれると焼結体中の気孔が増大し密度が低下し同時に強度も低下する。この脱バインダは被焼結体の気孔が開気孔状態で行なう必要があることから、昇温速度を最適化することが重要である。そこで、昇温速度の影響を調べるために、空气中 1200℃で仮焼して有機物を完全に除去した試料と、仮焼無しの試料について、昇温速度を変えた場合の密度を比較した。昇温速度の検討は 1100℃～最高保持温度で、100℃/時と 200℃/時について行なった。また、試料は脱バインダの除去速度の影響が顕著となるよう大型のものをを用いた。結果を図 5.12 に示す。仮焼した試料では、昇温速度及び焼結温度の影響を受けず一定の密度 2.80g/cm³ となること、一方仮焼無しの試料では焼結温度とともに密度が低下し、同じ焼結温度では昇温速度が大きいほど密度が低くなることがわかる。すなわち、脱バインダの観点から昇温速度を 100℃/時以下にする必要があることがわかる。そこで、以下の検討では昇温速度を 100℃/時とした。

(2) 焼結条件と焼結体特性

密度、収縮率及び抗折強度： 焼結温度及び焼成雰囲気を変化させた時の、密度、収縮率及び抗折強度を図 5.13、図 5.14、図 5.15 に示す。試料の寸法は 35×8×5mm で n=24 である。図 5.13 の焼結条件と密度の結果から、検討した焼結条件の範囲で密度は 2.67～2.77g/cm³ であり、焼結温度及び H₂O/H₂ 比が低いほど密度が高くなることがわかる。また、図 5.14 から収縮率は平面方向で 14.9～15.5%、厚さ方向で 17.8～20.2%となり、焼結温度及び H₂O/H₂ 比が低いほど収縮率は大きく、その時の変化としては厚さ方向のほうが大きいことがわかる。図 5.13 の密度が高くなった原因は収縮率が大きくなったためであることがわかる。続いて、図 5.15 に示す抗折強度の結果から、研磨処理無しでの抗折強度は 10.0～13.5kg/mm² であり焼結温度が低いほど大きくなることがわかる。

メタライズ接着強度： 図 5.16 に、ムライト基板表面のメタライズ接着強度と焼結条件の関係を示す。図 5.16 から焼結条件によらず、接着強度は 4.3～4.5kg/1.5mm²であることがわかる。Ni めっき後シンタ(熱処理)した基板の断面を図 5.17 に示す。シンタは拡散反応により W 導体と Ni めっきの接着を確保するために行なわれる熱処理である。図 5.17 からどの焼結条件の断面に

においてもクラック等の異常はないことがわかる。

大型基板の反り及び収縮率：図 5.18 に、基板の反りと焼結条件の関係を示す。反りは 0.17～0.26mm で焼結温度が高いほど大きくなることがわかる。また、図 5.19 に基板の外形収縮率と焼結条件の関係を示す。焼結温度が低いほど外形収縮率は大きくなることがわかる。

(3) W の焼結と焼成条件

焼成雰囲気中の H_2O/H_2 比と W の収縮及び緻密化：ムライトセラミックスの焼結収縮率はアルミナセラミックスと同様にほとんど焼成雰囲気中の H_2O/H_2 比の影響を受けない。一方、W 導体は焼成雰囲気中 H_2O/H_2 比の影響を受ける。平均粒径がそれぞれ 0.5、1.0、2.0、3.0 μm の W 粉末の圧粉体を、 $H_2O/H_2=0$ 及び $H_2O/H_2=0.6$ の焼成雰囲気中で 100 $^{\circ}C$ /時の昇温速度で焼成した時の焼結収縮曲線を、図 5.20 及び図 5.21 に示す。 $H_2O/H_2=0$ の時の収縮率は $H_2O/H_2=0.6$ の収縮率より大きくなること、平均粒径が 0.5 及び 1.0 μm で H_2O/H_2 が 0 と 0.6 での収縮率差が大きいことがわかる。この雰囲気中の H_2O/H_2 比の影響を以下より詳細に調べた。平均粒径がそれぞれ 0.5、1.0、2.0 μm の W 粉末の圧粉体を、 $H_2O/H_2=0$ 及び $H_2O/H_2=0.45$ の焼成雰囲気中で 1500 $^{\circ}C$ に保持した時の収縮率変化を図 5.22 に示す。平均粒径がそれぞれ 0.5、1.0 μm の W 粉末の圧粉体では、1500 $^{\circ}C$ 、120 分保持で $H_2O/H_2=0$ と $H_2O/H_2=0.45$ の時の収縮率の差は約 8% の差があるのに対し、平均粒径が 2.0 μm の W 粉末の圧粉体ではその差はほとんどない。すなわち、焼成雰囲気中の H_2O/H_2 比の影響は 2.0 μm 以下の W 粉末で顕著となることがわかる。次に、焼成雰囲気中の H_2O/H_2 比の影響が現われる温度範囲を明らかにするため、平均粒径が 0.5 μm の W 粉末の圧粉体を焼成雰囲気中の H_2O/H_2 を 0 及び 0.45 とし、900、1100、1300、1500 $^{\circ}C$ の各温度で保持した時の焼成収縮曲線を図 5.23 に示す。図 5.23 から焼成雰囲気中の H_2O/H_2 の影響が現われるのは、焼成温度が 1100 $^{\circ}C$ 以上の条件の時であることがわかる。また図 5.24 に、平均粒径が 0.5 μm の W 粉末の圧粉体を焼成雰囲気中の H_2O/H_2 を 0、0.25、0.51 とし 1300 $^{\circ}C$ に保持した時の収縮率変化を示す。 H_2O/H_2 が 0、0.25、0.51 のいずれの場合でも保持時間に対する収縮率変化を示す線が折れ曲がる点が存在すること、及びその折れ曲がるまでに至るまでの時間は H_2O/H_2 比が大きいほど早いことがわかる。続いて、平均粒径が 0.5、1.0、2.0、3.0 μm の W 粉末を初期密度 30% の圧粉体を作製し、焼成雰囲気中の H_2O/H_2 比を 0、0.05、3.0、0.6 とし 1600 $^{\circ}C$ で焼結した時の相対密度を図 5.25 に示す。相対密度は H_2O/H_2 比が 0.0 と少量の H_2O によっても低下し、 H_2O/H_2 比が 0.05 以上で徐々に低下する。この相対密度の H_2O/H_2 比依存度は、平均粒径が小さいものほど大きいことがわかる。さらに、平均粒径が 0.5 μm の W 粉末圧粉体を焼成雰囲気中の H_2O/H_2 比が 0、0.45 とし 1300 $^{\circ}C$ で焼成した時の粒成長挙動を図 5.26 に示す。図 5.26 から H_2O/H_2 比が 0 では粒成長が進むが H_2O/H_2 比が 0.45 ではほとんど粒成長しないことがわかる。この焼成雰囲気中の H_2O/H_2 比を 0、0.4、0.53 とし、1560 $^{\circ}C$ で 1 時間焼結した時の W ペーストの SEM 写真を図 5.27 に示す。図 5.27 から、 H_2O/H_2 比が 0 の場合は粒が成長しており W 微粉末が認められないのに対して、 H_2O/H_2 比が 0.4、0.53 では W 微粒子が認められる。

W 焼結のメカニズム：以上の結果から、W 圧粉体の焼結収縮の粒径依存、雰囲気中 H_2O/H_2 比依存は次のような機構で生じるものと考えられる。すなわち、W 圧粉体の焼結は液相を伴わない固

相焼結であるため、緻密化の駆動力は粉末の表面エネルギーであり、この表面エネルギーは粉末の表面積に比例するため、W 粉末として微粉末を使用するほど緻密化が進行する。しかしながら、 H_2O を含む雰囲気においては H_2O との反応によってより揮発性が高い(蒸気圧が高い)酸化物、水酸化物が W 表面に形成され、これらの蒸発、凝縮による粒成長が固相焼結と同時に進行する。このために、W 圧粉体は H_2O が存在する雰囲気においては、初期よりも大きな粒径の W 粉末と等価となり、緻密化速度が低下する。

(4) ムライトセラミックスの表面粗さ、微構造及び W 導体の微構造

図 5.28 に、焼結条件とムライトセラミックスの表面粗さの関係を示す。表面粗さは、焼結条件によらず約 $4\mu m$ である。次に図 5.29 にムライトセラミックスの表裏面の SEM 写真を示す。表面の SEM 写真から、焼結温度が高いほど結晶粒が大きく、また H_2O/H_2 比が小さいほど結晶粒が角張っているのがわかる。一方、裏面は焼結条件によらず、ほぼ同様であり、表面と比べ焼結条件の影響が小さいことがわかる。続いて図 5.30 に、ムライトセラミックスの微構造を示す。焼結温度 $1640^\circ C$ で大きな気孔が多いが、その他の焼結条件では気孔の大きさ、数はほぼ同じである。また、焼結温度が $1600^\circ C$ では小さなムライト結晶粒が残っているのに対し、 $1620^\circ C$ 及び $1640^\circ C$ では小さなムライト結晶粒は残っておらず同様の微構造である。さらに図 5.31 に、基板表面の W 導体部の SEM 写真を示す。図 5.31 から、焼結温度が高いほど、また H_2O/H_2 比が大きいほど、W の小粒子が減少し W 粒子間の焼結が進むとともに、ガラス成分が表面近くまで浸透してくることがわかる。次に、焼結条件と X 線回折パターンの関係を図 5.32 に示す。図 5.32 から、焼結条件によらずピークは全てムライトによるものだけであることがわかる。

(5) ムライト配線基板の焼結条件

上述した結果から、ムライトセラミックスの焼結という観点から $1600^\circ C$ 焼結では粒成長が不十分であり、焼結温度としては $1620\sim 1640^\circ C$ が適切であると考えられる。ここで、炉内での温度分布を考慮した場合、最高温度を厳密に管理する立場から焼結温度としては $1640^\circ C$ の方が、また、 H_2O/H_2 比については、W 導体の焼結及びガラス成分が十分浸透するという観点から、 $H_2O/H_2=0.2$ よりも 0.5 のほうが適切であると考えられる。

すなわち、焼結条件としては、焼結温度： $1640^\circ C$ ， H_2O/H_2 ： 0.5 ，保持時間： 1.5 時間が適切であると考えられる。

5.3.4 結 言

W を導体材料とするムライト配線基板について、焼結条件と基板の特性及び焼結した基板の微構造との関係について検討し、以下の結果を得た。

(1) ムライトセラミックス焼結体の密度、収縮率、抗折強度、反り、表面のムライトセラミックス及び W メタライズ部の微構造は、焼結温度及び雰囲気中 H_2O/H_2 の影響を受ける。すなわち、焼結温度が高いほど、また雰囲気中 H_2O/H_2 比が小さいほど密度及び収縮率は大きくなる。抗折強度は焼結温度が低いほど大きく、反りは焼結温度が低いほど小さい。ムライトセラミックスの表面の微構造は、焼結条件が高いほどムライト粒子の粒成長がみられ、また雰囲気中 H_2O/H_2 比が小さ

いほど角張ったムライト粒子がみられる。基板表面のWメタライズの微構造は、焼結温度が高いほど、また雰囲気中 H_2O/H_2 比が大きいほどW粒子が成長しているとともにムライトセラミックス側からガラス成分が浸透する。

(2) ムライトセラミック配線基板の焼結条件としては、最高温度：1640℃、保持時間：1.5 時間、雰囲気中の H_2O/H_2 比：0.5 が適切である。

(3) 上記条件で焼結したときのムライトセラミックスの特性は、密度：2.67～2.74(g/cm³)、抗折強度(切断のみで研磨処理無し)：10～11(kg/mm²)、また配線基板の特性としては、反り：0.23～0.26mm/100mm、焼結寸法精度：±0.4%、メタライズ接着強度：4.5kg/1.5mm²が得られる。

5. 4 ムライトセラミック配線基板の諸特性

5.4.1 緒言

セラミック配線基板を用いて回路実装を設計するためには、そのセラミック配線基板の種々の材料特性データが必要である。例えば、セラミック配線基板にLSI素子を接続する場合の信頼性は、セラミック配線基板とLSIとの熱膨張率差に基づく応力の大きさと密接な関係があり、信頼性の点からセラミック配線基板の熱膨張率はLSIのそれに出来る限り近いことが望ましい。また、セラミック配線基板の熱伝導率はLSI素子の冷却方式を設計する際に、同様に抗折強度は入出力端子の接続構造や全体構造を強度設計する際に重要な特性である。

本節では、上記したような観点から、ムライトセラミック配線基板を用いる際の実装構造の信頼性設計を行うために、ムライトセラミック配線基板の種々の材料物性を評価し纏めることを目的とする。

5.4.2 試料及び実験方法

試料： 実験には、ムライトセラミックス白板及びWを導体とするムライトセラミック配線基板を用いた。ムライトセラミックスの原料粉末は、ムライト及びガラス相を形成する焼結助剤の α -石英、アルミナ、炭酸マグネシウムである。ムライトセラミックスのムライトと焼結助剤の混合割合は、ムライト：72wt%、焼結助剤：28wt%で、焼結助剤の組成は 90.2wt%SiO₂-7.0wt%-Al₂O₃-2.8wt%MgO である。ムライトセラミック配線基板は、キャスト装置でグリーンシートの作製、グリーンシートにNCパンチで穴加工、スクリーン印刷で配線パターン形成、続いてパターンを形成したグリーンシートを所定枚数積層接着した後焼結を行なうグリーンシート多層法で作製した。焼結はバッチ炉(ヤマザキ電機製:Moヒータ)で、昇温速度:60℃/hr、最高温度:1640℃、保持時間:1.5時間で、昇温及びピーク保持時はN₂、H₂、H₂Oの混合雰囲気、また降温時はN₂、H₂の混合雰囲気で行なった。

測定方法：

材料物性(熱膨張率: α 、熱伝導率: κ)； ムライトセラミックス白板、ムライトセラミック配線基板及びその他の材料の熱膨張率 α は、熱膨張計(真空理工社製:LIX-1)を使用し、-150℃～200℃はHeガス(0.3atm)中、またR.T.～500℃は真空中で測定した。ムライトセラミックス白板の熱

伝導率は、試料を 10mmφ×2mmt となるように切断・研磨した後、レーザーフラッシュ法で測定した。

機械的特性(ヤング率:E、ポアソン比:ν、抗折強度、静疲労強度、硬度 Hv)；ムライトセラミックス白板のヤング率は、試料に歪ゲージを貼り付け、定速度負荷試験機(島津製作所製;DSS-10 オートグラフ)を用いて、引っ張り及び圧縮応力をかけて変位-歪を測定して求めた。また、ポアソン比は負荷方向と平行及び垂直に貼り付けた歪ゲージの歪量比から求めた。引っ張り試験時には、装置チャック部で試料が破損しないように試料をエポキシ樹脂で被覆した。また、ムライト白板の抗折強度及び静疲労寿命は、同じ試験機を用い、ムライトセラミックス白板から切り出して面取りをした試料(3×4×40mm)を 3 点曲げ試験で測定した。抗折強度はヘッドスピード:0.5mm/分で、また静疲労寿命は所定の負荷に達した後その負荷をかけ続け破壊するまでの時間を測定した。ムライトセラミックスのビッカース硬度 Hv はマイクロビッカース硬度計(AKASHI 製:MVK-C7)を用いて測定した。¹⁰⁻¹²⁾

微構造：ムライトセラミック基板の微構造は、試料をエポキシ樹脂に埋め込み、切断機(ビューラ社製:アイソカット)で断面を切断した後、断面を研磨装置(ビューラ社:エコメット&ミニメット)で研磨(0.25μm ダイヤモンドペースト仕上げ)を行ない、金属顕微鏡(ニコン社製)を用いて 100 倍及び 1000 倍で観察をした。

ガラス相の組成分析、結晶相の同定：ムライトセラミック基板の微構造中のガラス相部分の組成分析は SEM(日立製:S-800)を使用して EDX 分析(スタンダードレス法)で行ない、測定精度を確認するため同様の成分から成る組成既知のサンプルについても組成分析を行なった。また、ガラス相中へのクリストバライト結晶析出の有無の測定は、粉末 X 線回折装置(フィリップ社製:PW-1050/1390)を用い、照射条件:Cu ターゲット、電圧:40kV、電流:30mA で行なった。

5.4.3 実験結果及び考察

(1) ムライトセラミック基板(#728 組成)の特性

材料物性(α、κ、ε_r)：LSI 素子をセラミック基板に搭載する場合には、素子が発熱するために、素子及び基板の温度変化時の熱膨張率差、また温度分布に影響を与える基板の熱伝導率が重要な特性となる。図 5.33 に種々の基板を構成する材料の熱膨張率、また図 5.34 にムライトセラミックスとアルミナの熱伝導率の測定結果を示す。図 5.33 から、ムライトセラミックス白板と LSI チップの平均熱膨張係数は、-100℃～300℃の範囲でほぼ一致していることがわかる。しかし、導体材料のタングステン(W)を含むムライトセラミック配線基板の平均熱膨張係数は、W の熱膨張係数がムライトセラミックスより大きいためムライトセラミックス白板より大きくなり、25℃～200℃の範囲で LSI チップが $3.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であるのに対し、 $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ である。また、図 5.34 から、ムライトセラミックス白板の熱伝導率は 25℃～300℃の範囲で $3.1\text{W/m}\cdot\text{K}$ で一定であることがわかる。一方、アルミナの熱伝導率はムライトセラミックスよりも大きく、また温度とともに低下することがわかる。

次に、図 5.35 にムライトセラミック配線基板の断面の微構造を示す。図 5.35 において、黒く

見える部分はボイド(気孔)であり、それ以外の部分はムライト粒子とガラス相である。比誘電率は基板内のボイドの割合によって影響され、ボイドが多いほど比誘電率は小さくなる。図 5.34 の場合ではボイド量は約 9%、比誘電率は 5.9 である。なお、このボイド量はグリーンシート製造条件や焼結条件等によって 2~3%程度変化する。

機械的特性：実装構造を設計する側からは、ムライトセラミック基板の機械的特性、例えば、抗折強度、ヤング率、ポアソン比等が重要である。図 5.36 に、1620℃、1640℃、1660℃で焼結したムライトセラミックス白板に、圧縮応力及び引っ張り応力をかけた時のヤング率、ポアソン比を示す。圧縮時と引っ張り時ともに、ヤング率及びポアソン比はほぼ等しく、それぞれ 150~170Gpa、0.24 で、これらの値はムライトセラミック基板の焼結温度:1640℃±20℃の範囲で一定であることがわかる。

次に図 5.37 に、3 点曲げ試験で歪速度(クロスヘッドスピード)を変化させた時の強度の測定結果を示す。図 5.37 で左端にプロットされた値は、通常のセラミックスの曲げ強度試験方法(JIS-R-1601 に準拠)での曲げ強度で、その他は歪速度が小さい(クロスヘッドスピードが 1/10)時での強度、および一定の負荷を加え続けた時の破壊強度と破壊するまでの時間(静疲労寿命)の関係を示している。図 5.37 から、曲げ強度としては 170MPa であるが、これ以下のたとえば 120MPa の負荷でも長時間加え続けると破壊に至る、すなわち、曲げ強度以下の応力がかかる状態で使用する場合でも、静疲労寿命を考慮して設計をする必要があることがわかる。

続いて図 5.38 に、曲げ強度の温度依存性(室温~1000℃)を示す。図 5.38 から、ムライト材料の特徴にみられる、温度が高いほど曲げ強度が大きくなることがわかる。なお、この測定は 4 点曲げ試験(島津製作所製:オートグラフ DSS-5000, クロスヘッドスピード 0.5mm/min)で行なった。

ムライトセラミック基板のビッカース硬度は、焼結後の基板表面で 1150kgf/mm²、表面から 0.2mm 研磨した面で 850kgf/mm²である。また、破壊じん性値 KIC は 2.4MPa・m^{1/2}である。

(2) ムライトセラミック基板の微構造

図 5.35 でムライトセラミック配線基板の微構造を示し、ボイド、ムライト粒子、ガラス相から成ることを述べた。このガラス相は、種々の割合で焼結助剤とムライト粉末を混合して焼結した時のムライト相の残留量を調べた結果から、焼結助剤がムライトを約 7wt%溶解したものであると考えられる。そこで、実際に焼結助剤がムライトを溶解しているかどうかを調べるために、ムライトセラミックスのガラス相を EDX で組成分析した。結果を表 5.3 に示す。表 5.3 には、同時に W 導体部に浸透しているガラス相の組成分析結果もあわせて示す。ガラス相の組成としては、SiO₂:75~88wt%、Al₂O₃:10~23wt%、MgO:2wt%で、この分析した組成を 3 元状態図にプロットすると図 5.39 に示すようになり、いずれの組成も焼結助剤とムライトを結ぶ線分上となり、ガラス相は焼結助剤にムライトが 5~20wt%溶解した組成であることがわかる。このような組成のガラス相の熱膨張係数は、図 5.40 に示すように 1.5~2.0×10⁻⁶/℃で、ムライトの 4×10⁻⁶/℃(文献値)よりも小さい。すなわち、ムライトセラミックスのガラス相には圧縮応力が働いていることがわかる。

(3) ガラス相からのクリストバライト析出

(2)でムライトセラミックスのガラス相の SiO_2 成分は 75~88wt%であることを述べた。このようにムライトセラミックスは SiO_2 量が多いために、焼結時の冷却速度が遅い場合にはガラス相から、クリストバライトが析出する。クリストバライトは、図 5.41 に示すようにムライトセラミック基板材料と大幅に熱膨張係数が異なるために、基板の強度が低下したり極端な場合にはクラックが発生する。また、焼結したムライトセラミック基板でも、熱処理を伴うプロセスによっては、同様にガラス相からのクリストバライト析出が起こる。図 5.42 に、ムライトセラミック基板を加熱した時の温度とクリストバライト析出の関係を示す。1050℃以下及び 1525℃以上の熱処理ではクリストバライトの析出は無いが、1050℃~1525℃の範囲内の熱処理ではクリストバライトの析出が起こる。この時のクリストバライト析出は、昇温過程での核生成とそれに続く結晶成長による。すなわち、核生成・結晶成長は 1050℃から始まり、1525℃でクリストバライト結晶が溶解することがわかる。したがって、ムライトセラミック基板の熱処理を行なう場合には、1050℃以下としてクリストバライトが析出しないようにするか、あるいは核生成・成長が起こる範囲まで加熱する必要がある場合には、1525℃以上まで加熱しクリストバライト結晶を溶解させた後、クリストバライト析出が起こらないような速度で冷却する必要がある。

5.4.4 結 言

ムライトセラミック配線基板を用いた実装構造を設計する際に必要となる、ムライトセラミック配線基板の材料物性、機械的物性、およびその他の特性について検討して以下の結果を得た。

(1)材料物性値としては、熱膨張係数： $2.7\sim 3.1\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (R.T. ~100℃)、熱伝導率： $3.0\sim 3.2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ (R.T. ~300℃)、比誘電率：5.9(気孔率：9%)である。

(2)機械的特性としては、ヤング率：150GPa、ポアソン比：0.24、抗折強度：170MPa、ビッカース硬度： 1150 kgf/mm^2 、破壊靱性値： $2.4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ である。

(3)ムライトセラミック配線基板の使用温度範囲としては、ムライトセラミックスのガラス相からのクリストバライト結晶析出を防止するために、1050℃以下とする必要がある。

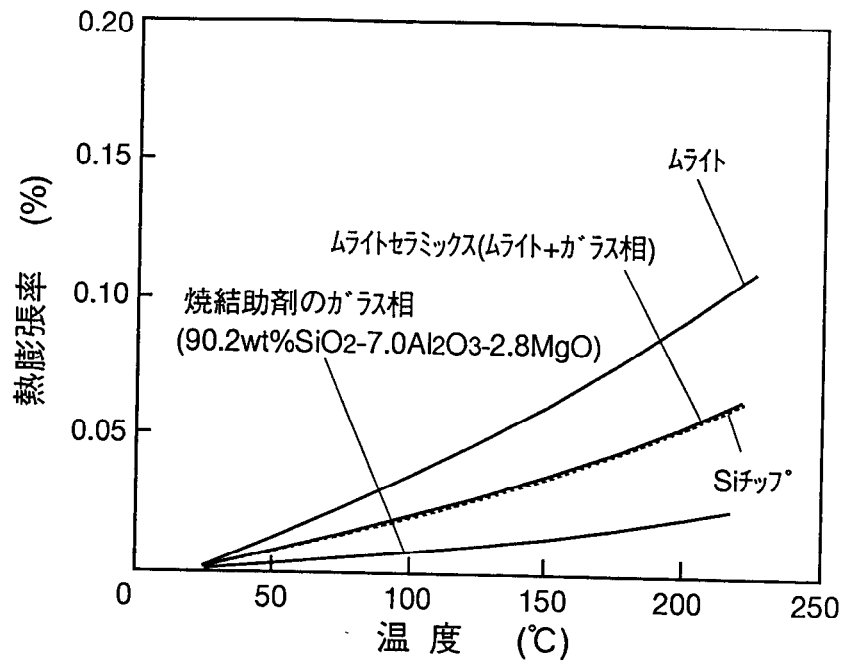


図 5.1 Siチップ°,ムライト,ムライトセラミックス(ムライト+ガラス相)及び焼結助剤ガラス相(90.2wt%SiO₂-7.0Al₂O₃-2.8MgO)の熱膨張率

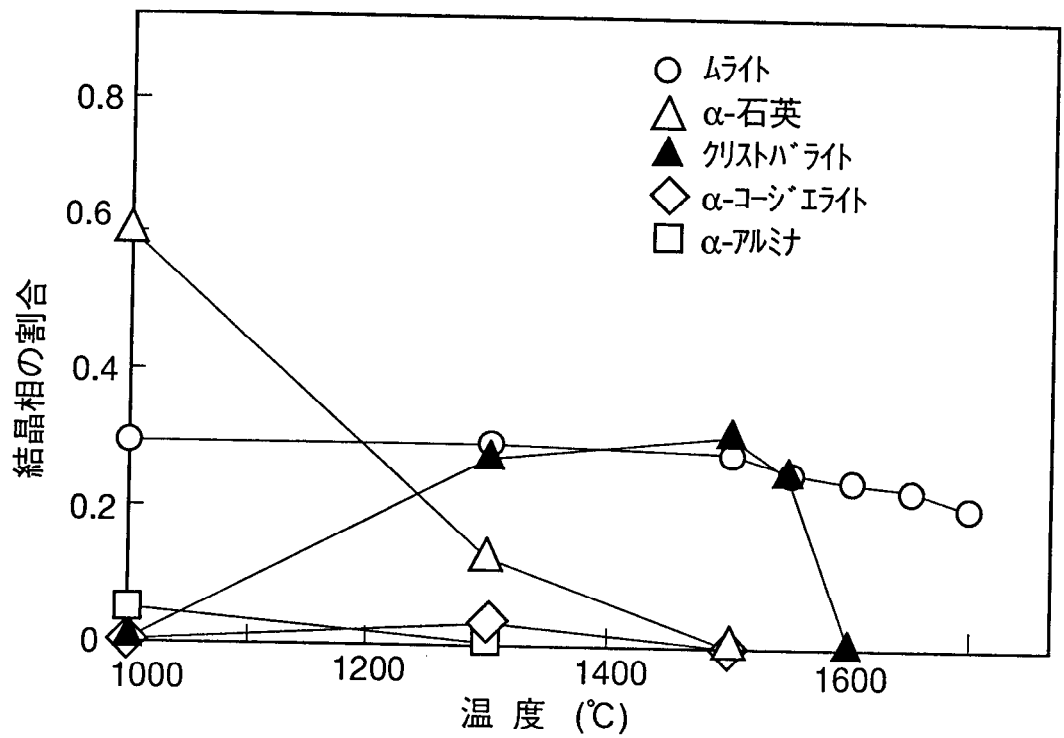


図 5.2 焼成過程での結晶相変化 (試料:ムライト30wt%+焼結助剤70wt%(焼結助剤;α-アルミナ,α-石英,炭酸マグネシウム))

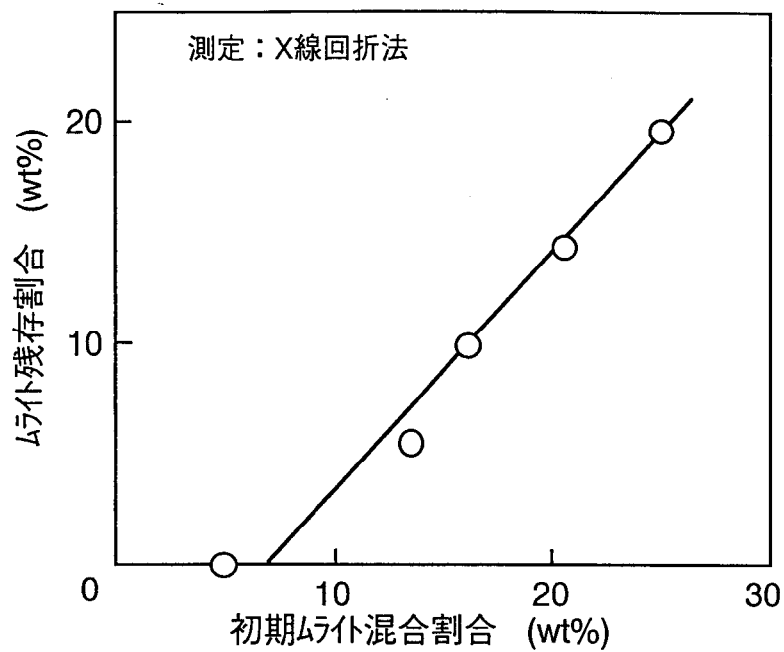


図 5.3 焼成による焼結助剤(90.2wt%SiO₂-7.0Al₂O₃-2.8MgO)へのμライトの溶解

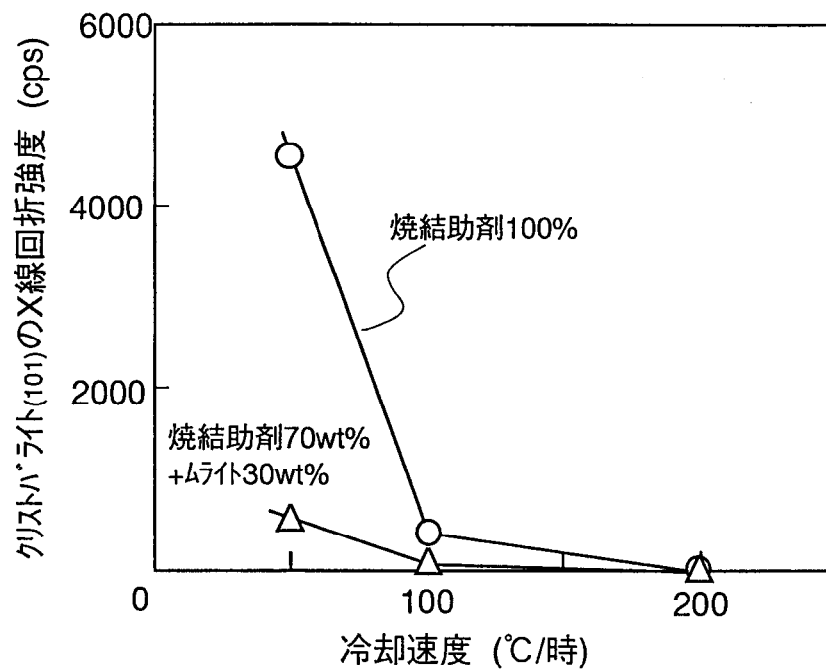


図 5.4 クリストバライト結晶析出に及ぼす焼成過程冷却速度の影響
(焼結温度:1640°C,冷却速度制御:1640°C→1000°C)

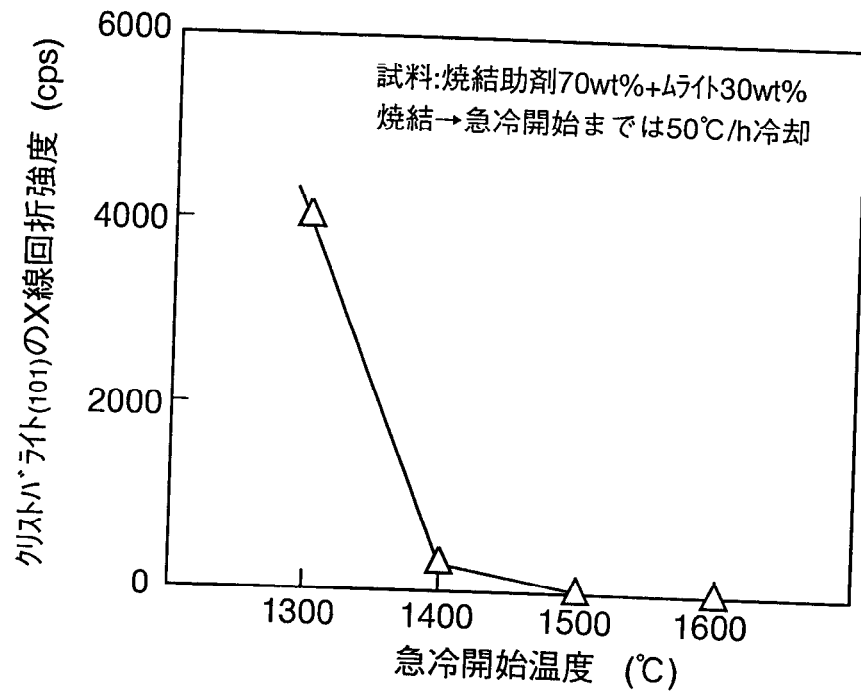


図 5.5 クリストバライト結晶析出に及ぼす徐冷温度範囲の影響
(焼結温度:1640°C→徐冷:50°C/h→急冷:1200°C/h)

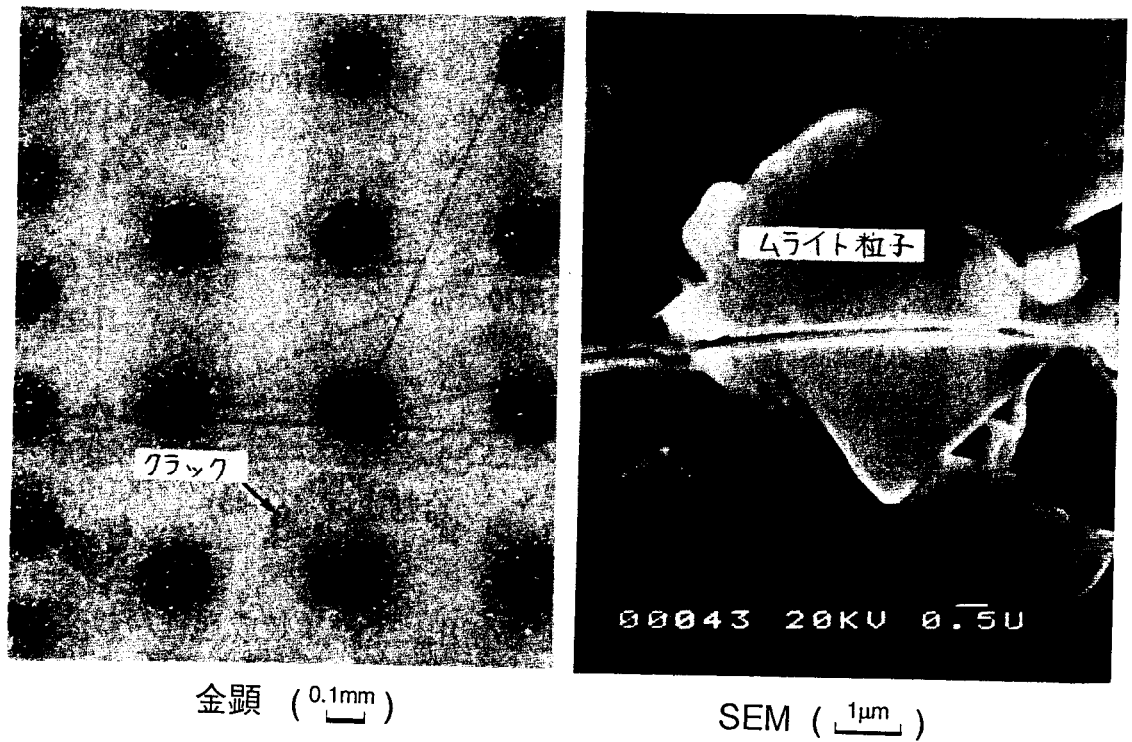


図5.6 クリストバライト結晶析出によるムライトセラミック基板表面のクラック

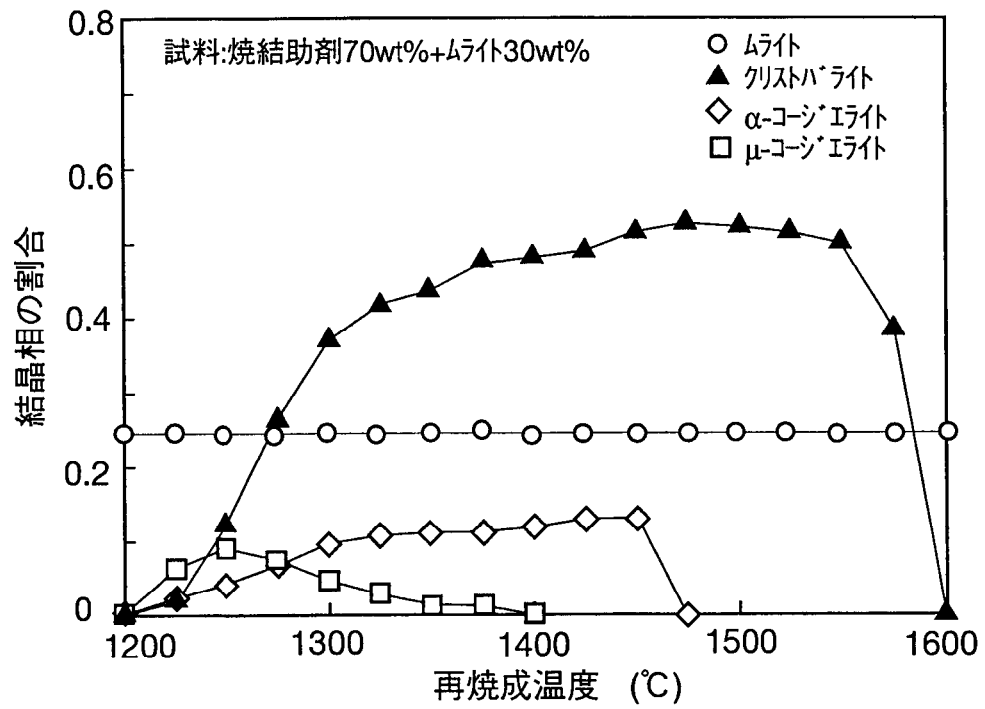


図 5.7 クリスタライト結晶析出に及ぼす再焼成温度の影響
(試料:焼結助剤70wt%+μライト30wt%,1640℃焼成後急冷)

表 5.1 再焼成によるクリスタライト結晶析出

試料組成	クリスタライト結晶析出		
	開始温度	終了(消失)	結晶化温度範囲
焼結助剤ガラス (90.2wt%SiO ₂ -7.0Al ₂ O ₃ -2.8MgO)	1200℃	1600℃	400℃
焼結助剤70wt%+ムライト30wt% 焼結体	1225℃	1525℃	300℃

(試料：1640℃焼成後100℃まで1000℃/hで冷却，再焼成時の冷却速度:300℃/h)

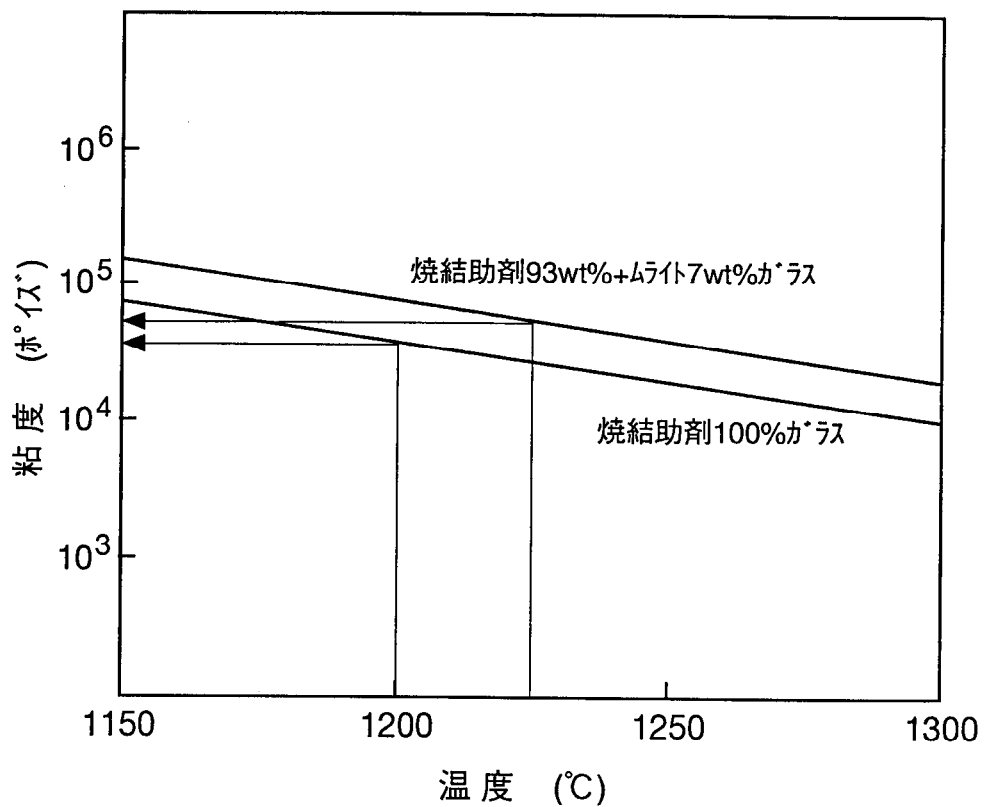


図 5.8 焼結助剤100%ガラス 及び 焼結助剤93wt%+ムライト7wt%ガラスの温度と粘度の関係(計算値)

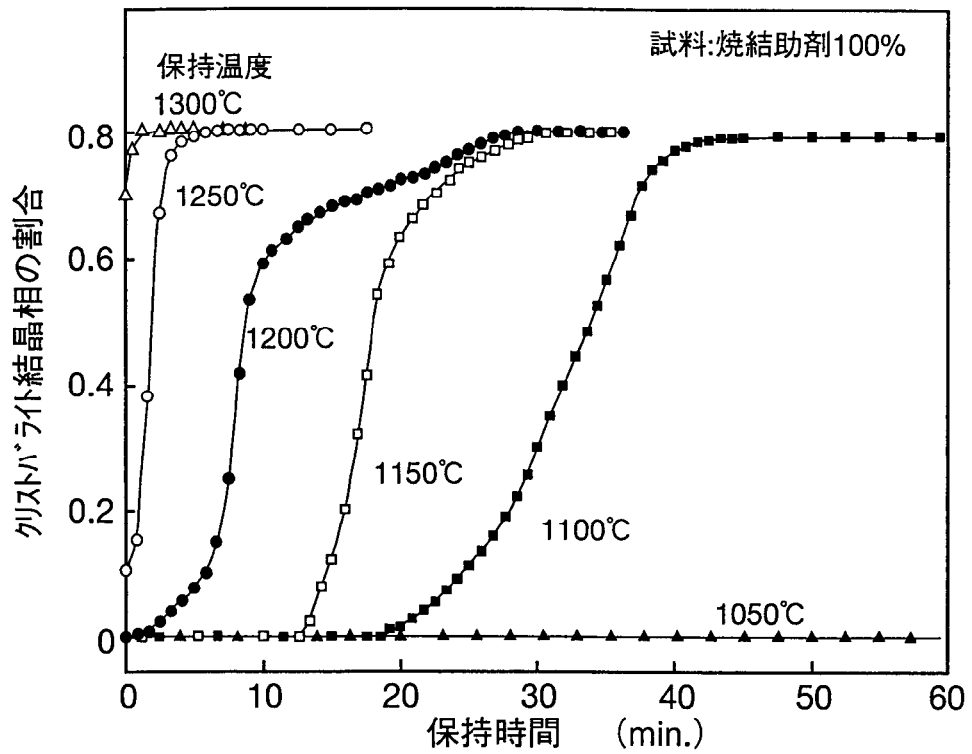


図 5.9 焼結助剤ガラス高温保持時のクリストバライト結晶析出
(試料:焼結助剤100%,1640°C焼成後急冷,測定:高温X線回折法)

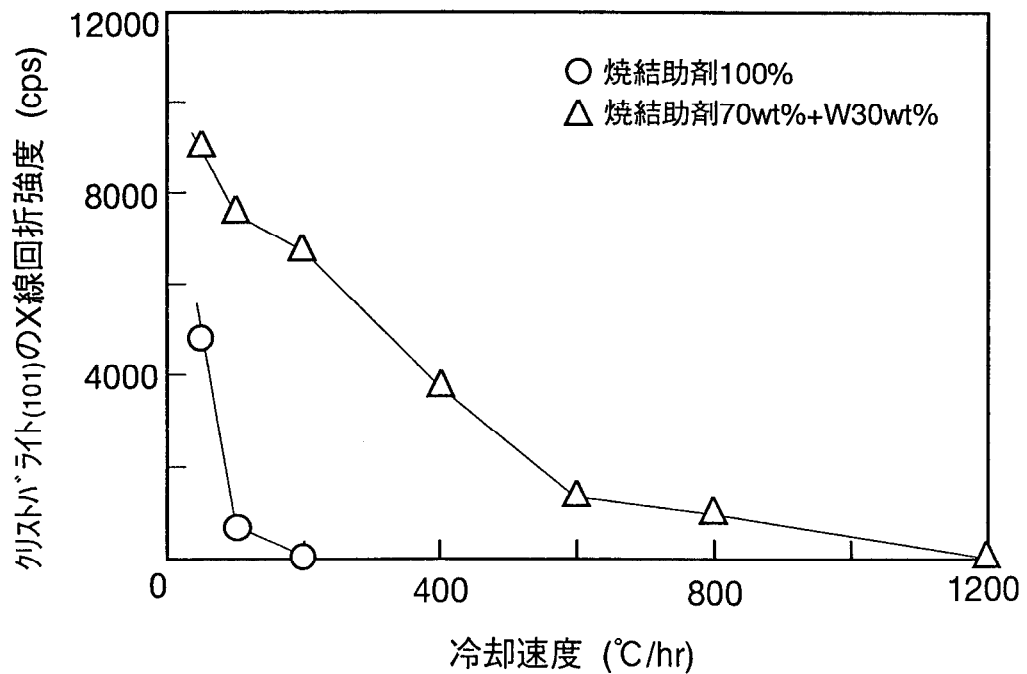


図 5.10 クリストバライト結晶析出に及ぼすW導体の影響
(試料:1640°C焼成後所定速度で冷却)

表5.2 ムライトグリンシートの配合組成及び原料粉末の粒径,純度

原料	ムライト	α-石英	アルミナ	炭酸マグネシウム
化学式	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\alpha\text{-SiO}_2$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
平均粒径 (μm)	2.7	1.5	0.8	3.2
湿式法 組成分析 (wt%)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdots 75.96$ $\text{SiO}_2 \cdots 23.76$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdots 0.09$ $\text{Na}_2\text{O} \cdots 0.17$	$\text{SiO}_2 \cdots 99.6$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdots 99.84$	$\text{MgO} \cdots 42.49$ $\text{CaO} \cdots 0.31$ 灼熱減量:52%
グリンシート 配合割合 (g)	72	25.27	1.95	1.78

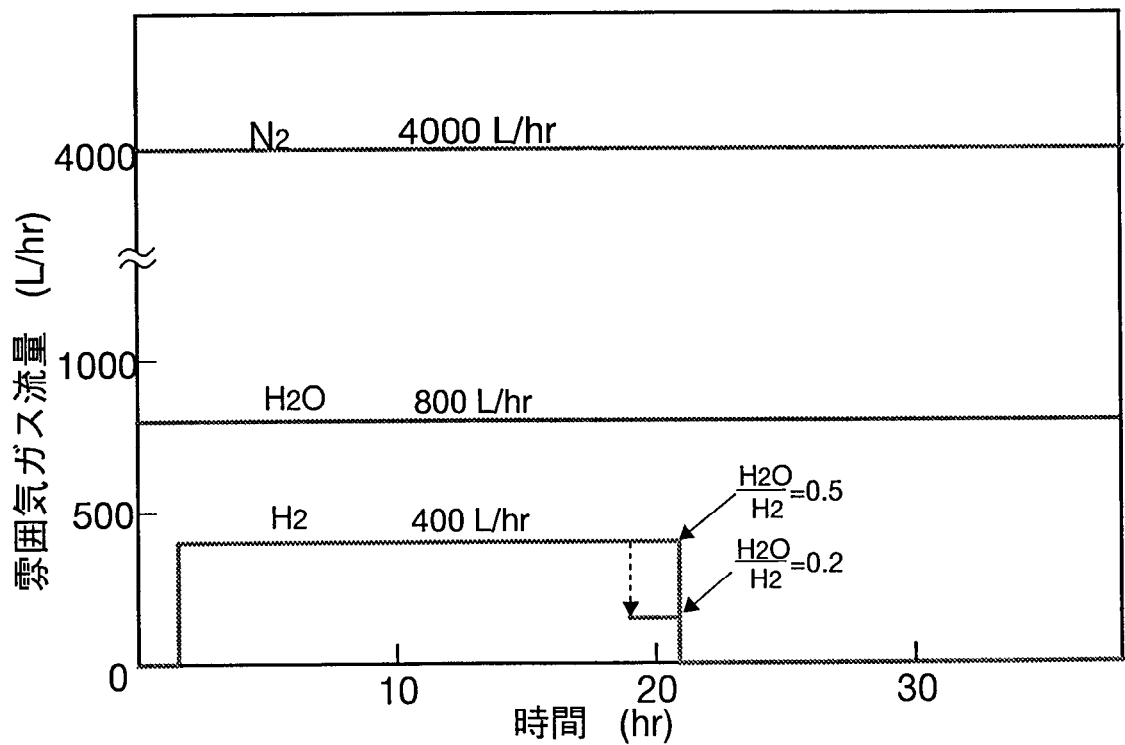
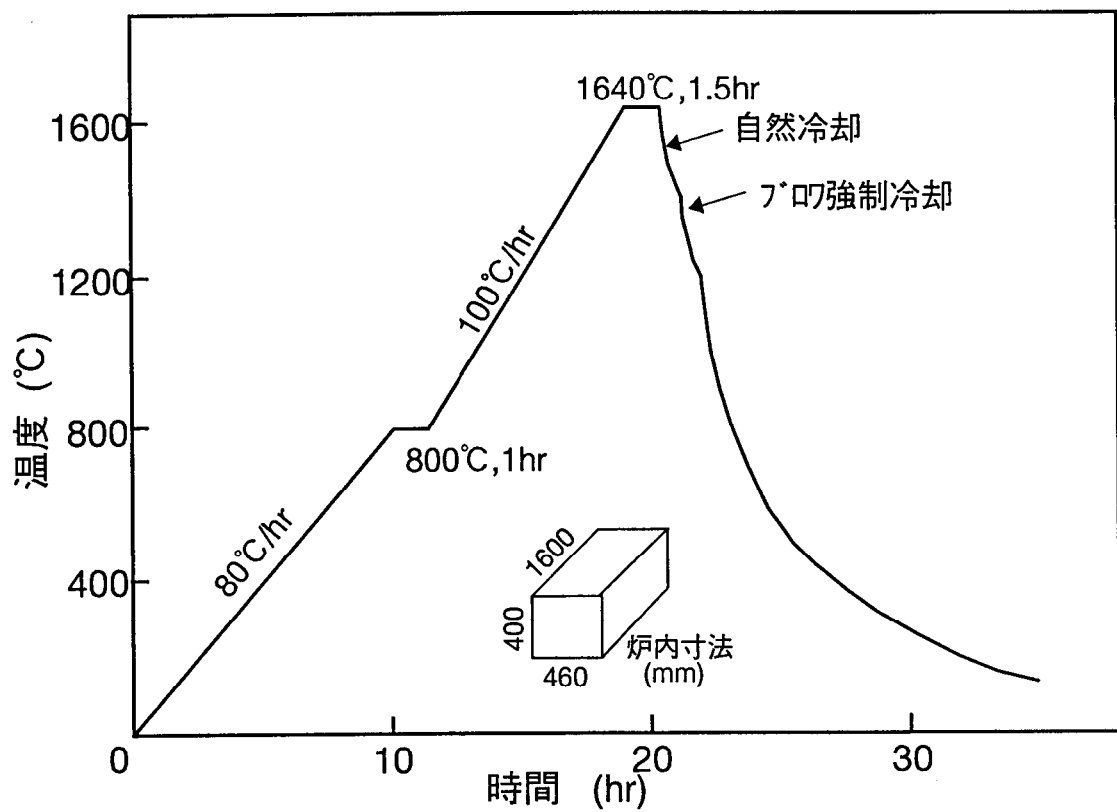


図 5.11 ムライトセラミック配線基板の焼成条件

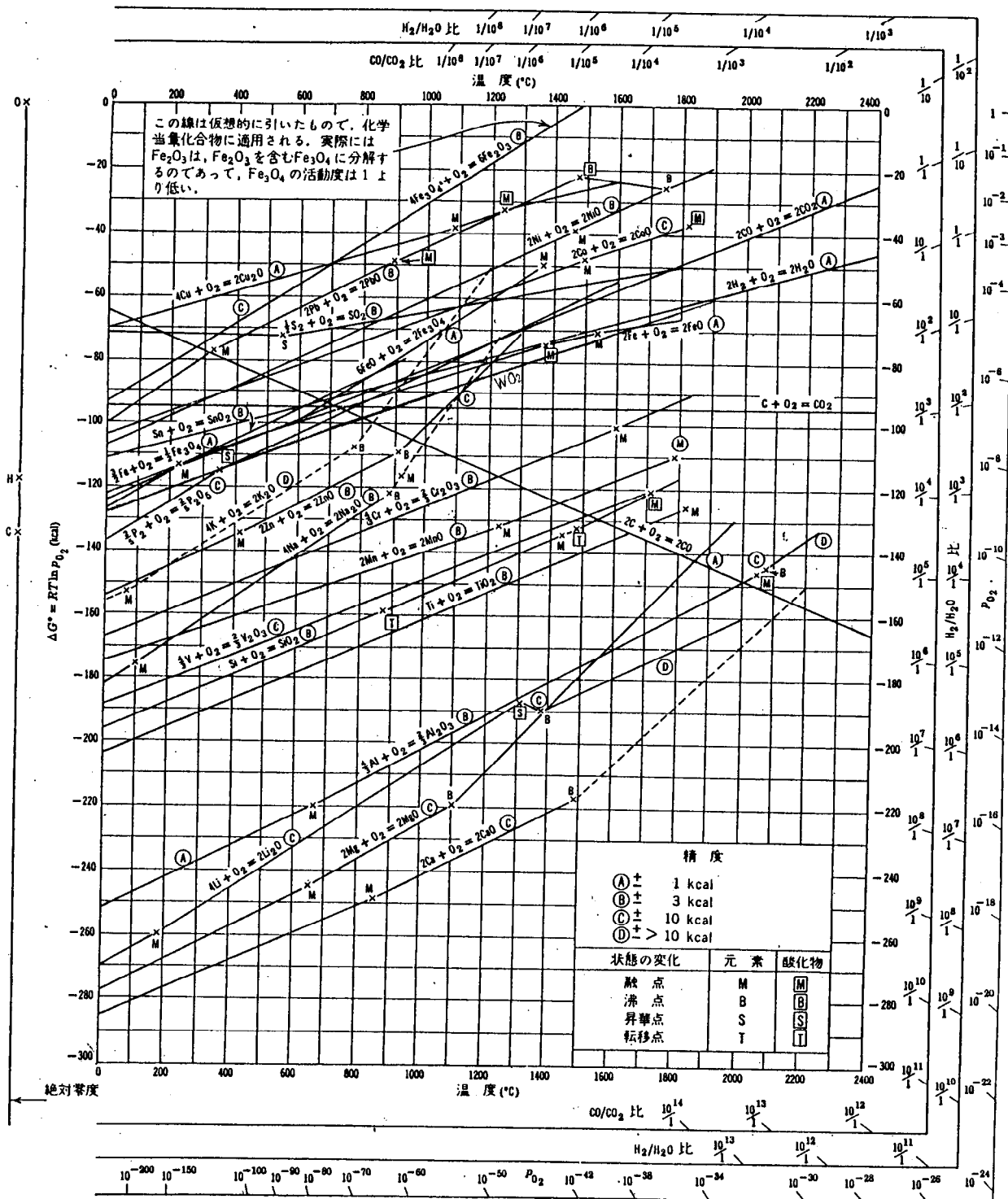


図 7.7 酸化物生成の標準自由エネルギーと温度との関係

F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes, *J. Iron Steel Inst.*, 160, 261 (1948) から
 L. S. Darken and R. W. Gurry, *Physical Chemistry of Metals* McGraw Hill,
 New York, 1953 から一部書き直す。

参考図 酸化物生成の標準自由エネルギーと温度との関係

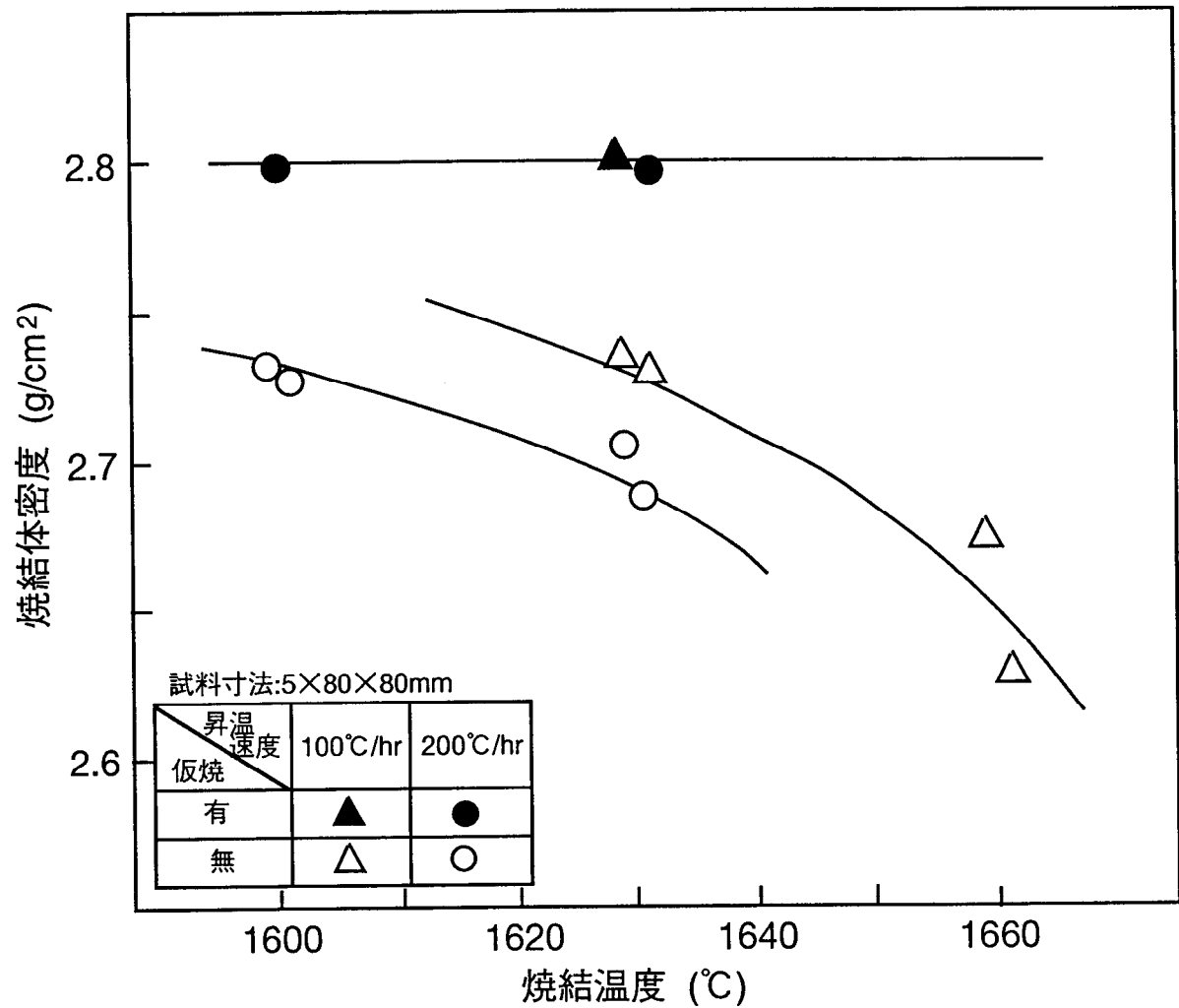


図 5.12 仮焼の有無及び昇温速度と焼結体密度の関係

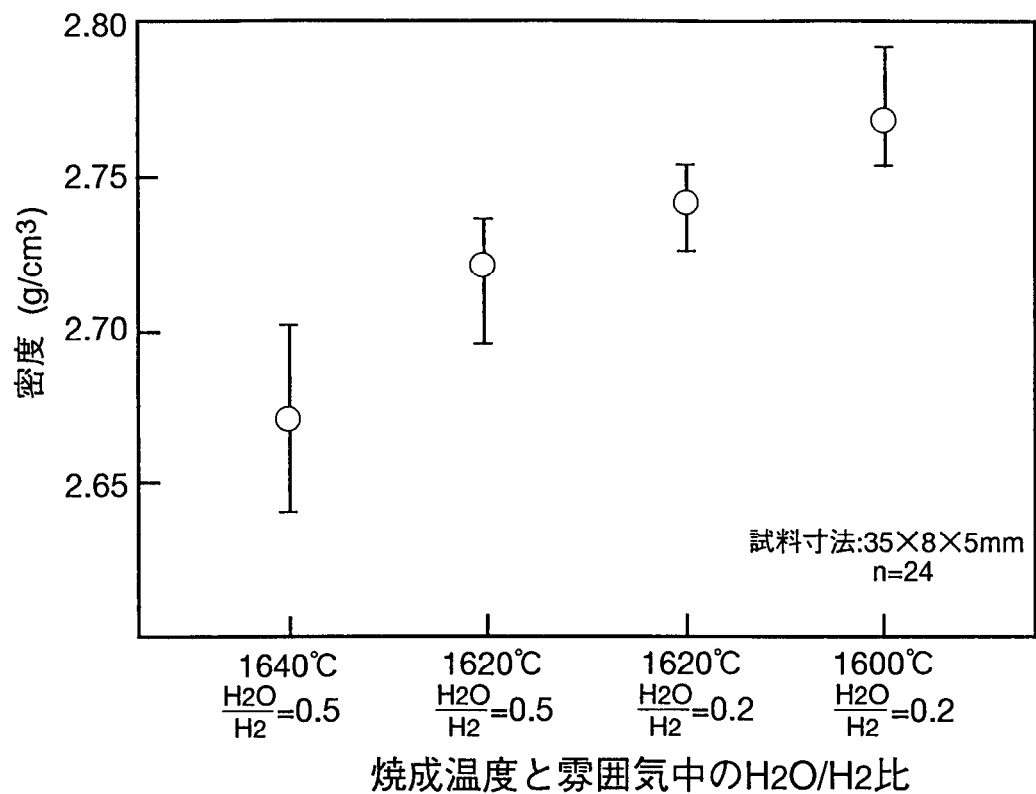


図 5.13 焼成温度及び雰囲気中H₂O/H₂比と焼結体密度の関係

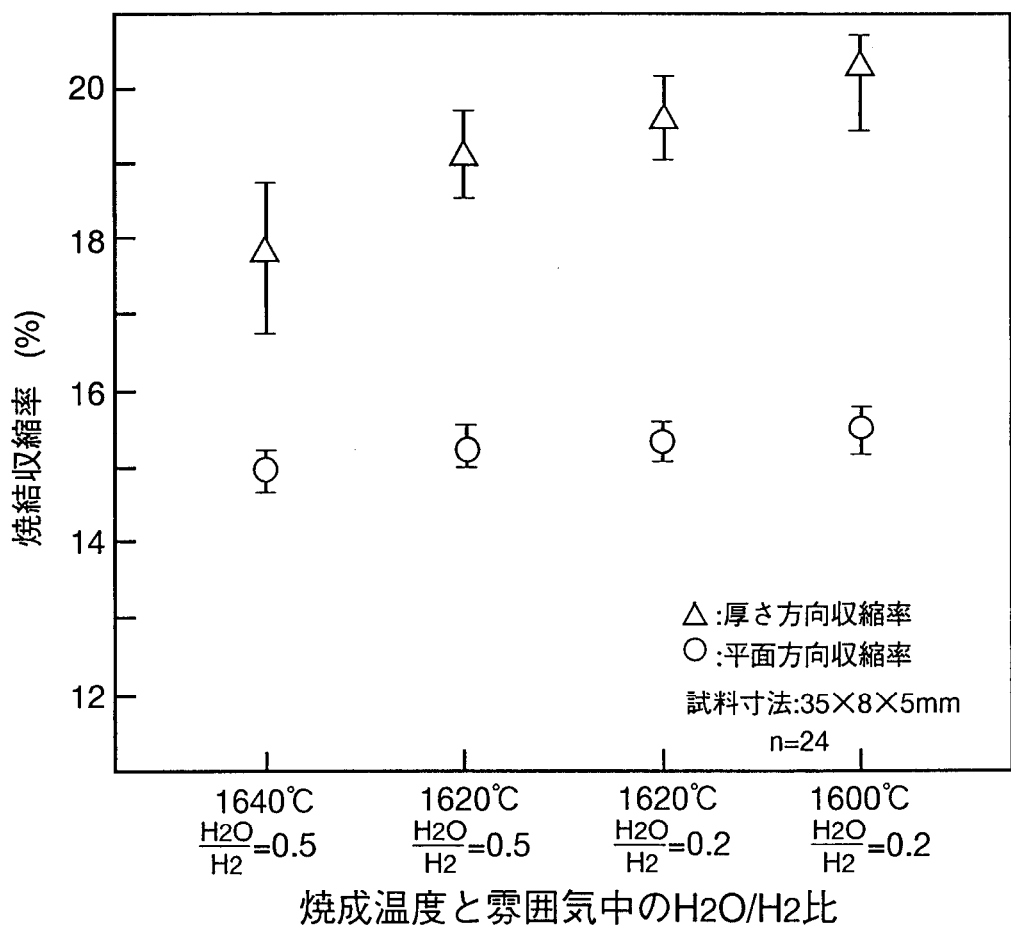


図 5.14 焼成温度及び雰囲気中H₂O/H₂比と収縮率の関係

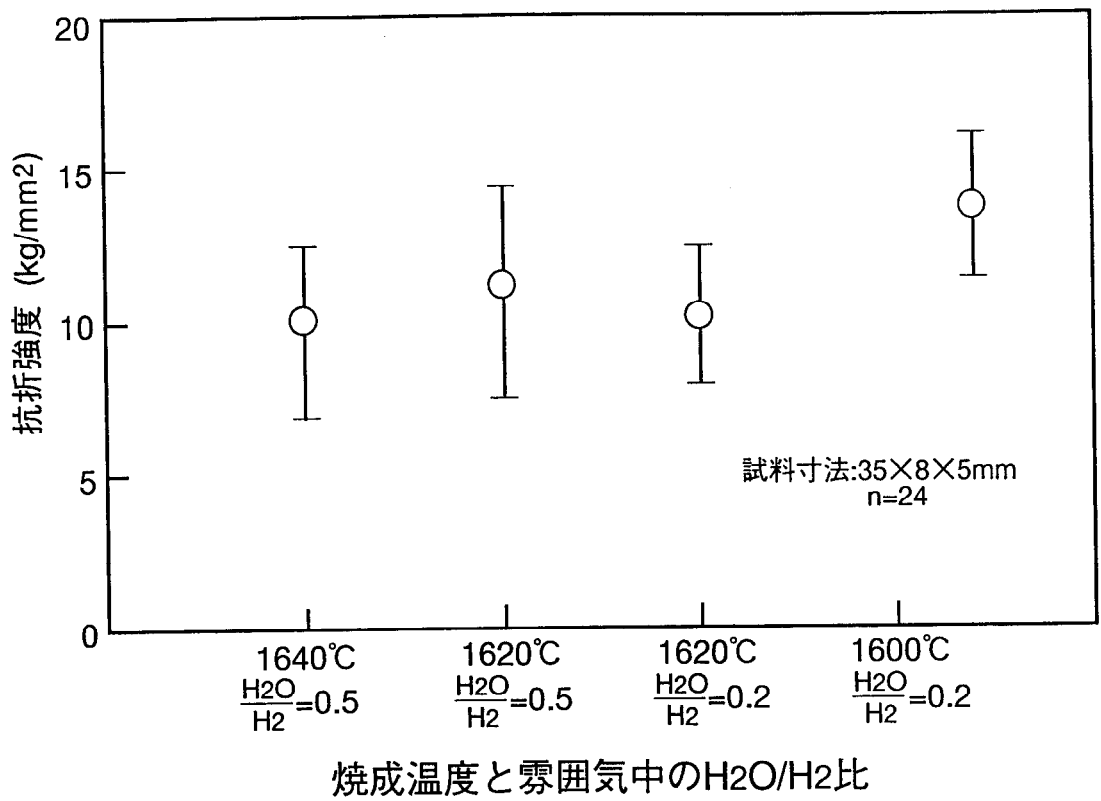


図 5.15 焼成温度及び雰囲気中H₂O/H₂比と抗折強度の関係

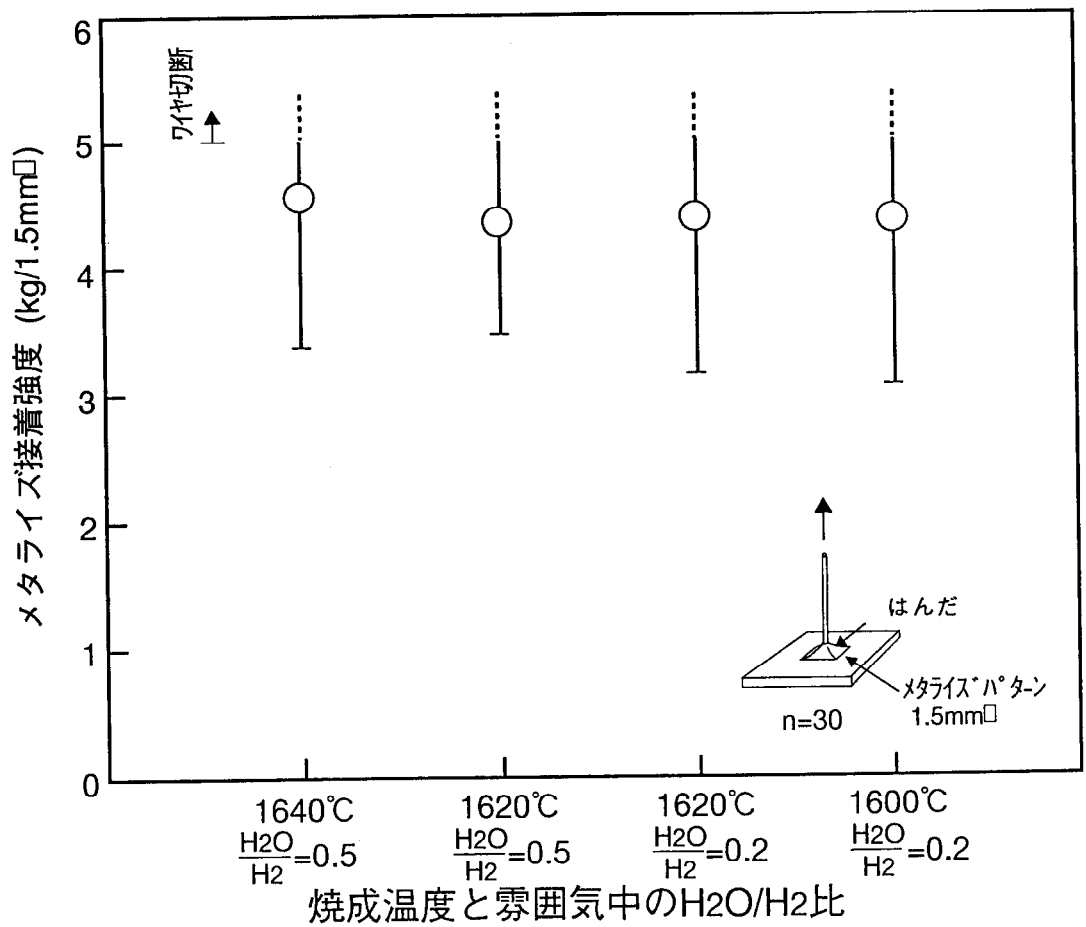


図 5.16 焼成温度及び雰囲気中H₂O/H₂比とメタライズ接着強度の関係

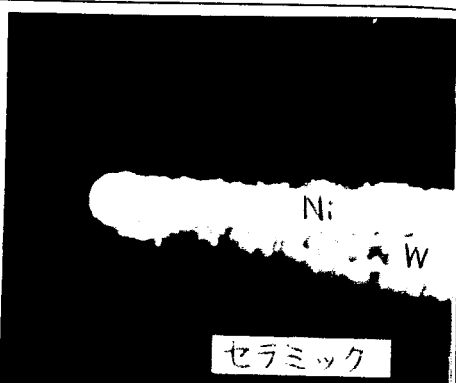
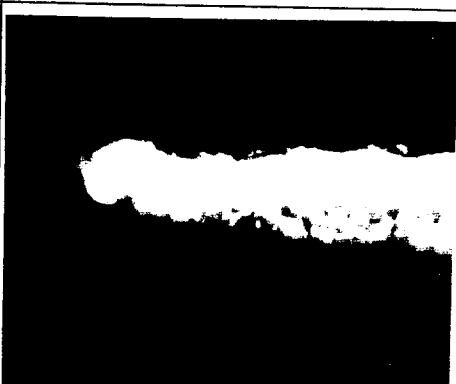
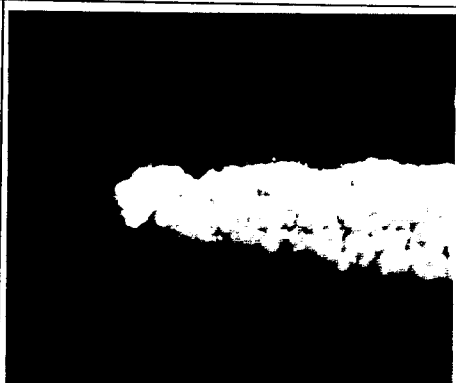
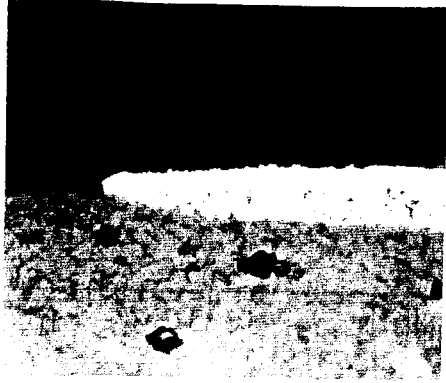
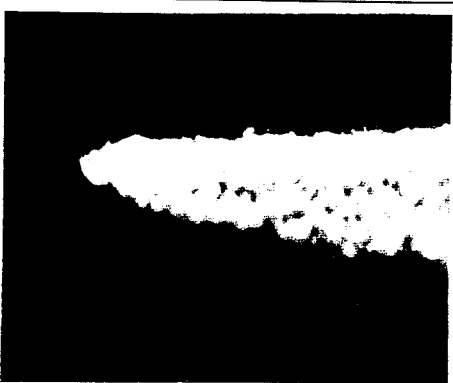
焼結条件	x400倍 (20μm)	x1000倍 (10μm)
1640℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.5$		
1620℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.5$		
1620℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.2$		
1600℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.2$		

図 5.17 めっき・シンタ後の基板表面メタライズ部の断面

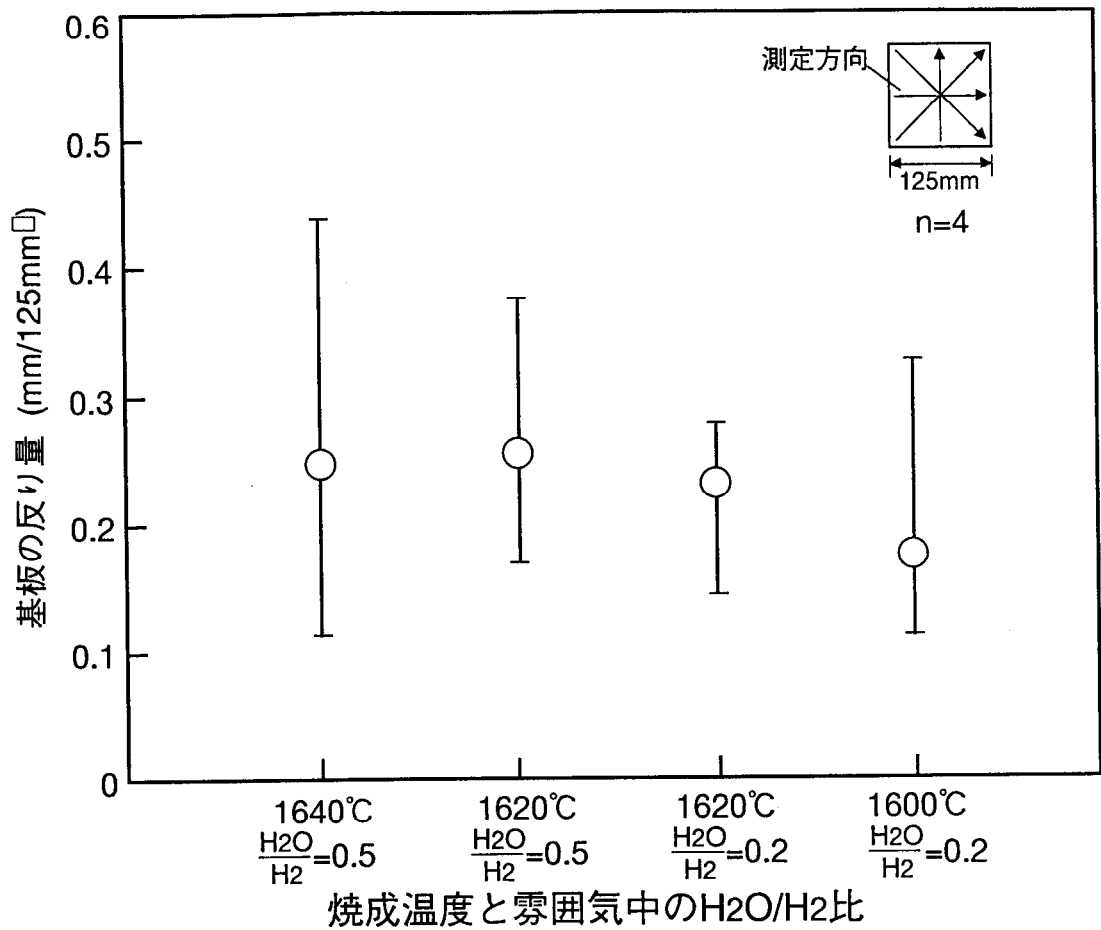


図 5.18 焼成温度及び雰囲気中H₂O/H₂比と基板の反りとの関係

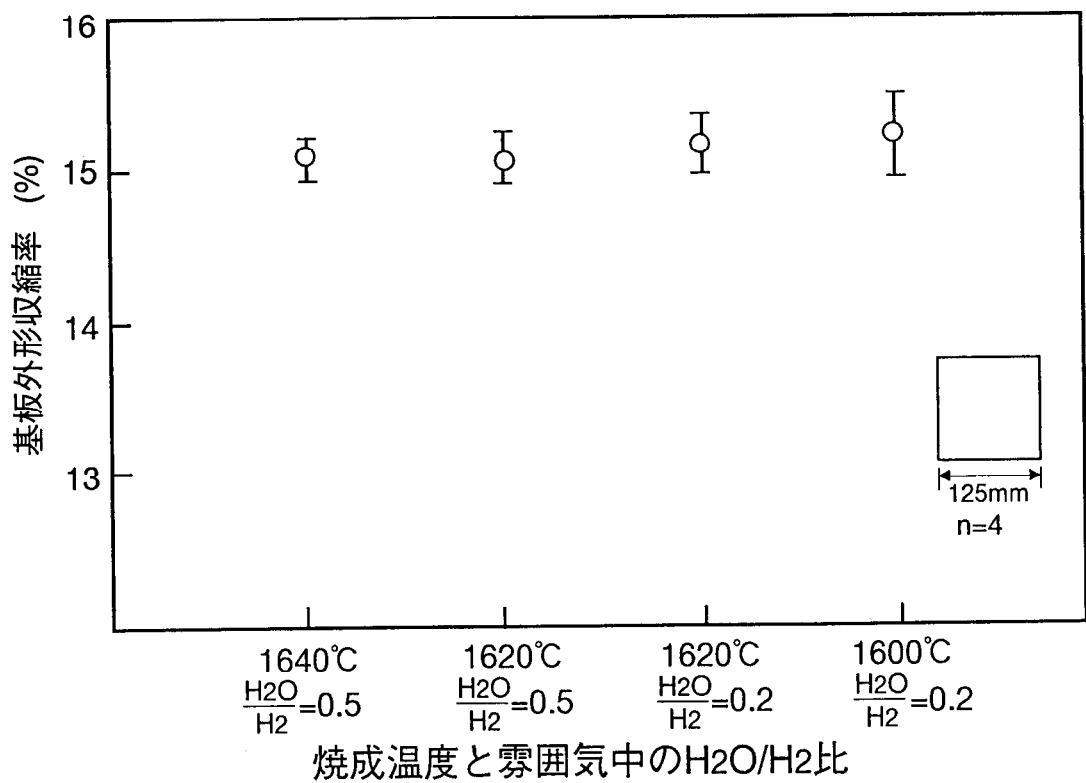


図 5.19 焼成温度及び雰囲気中H₂O/H₂比と基板外形収縮率の関係

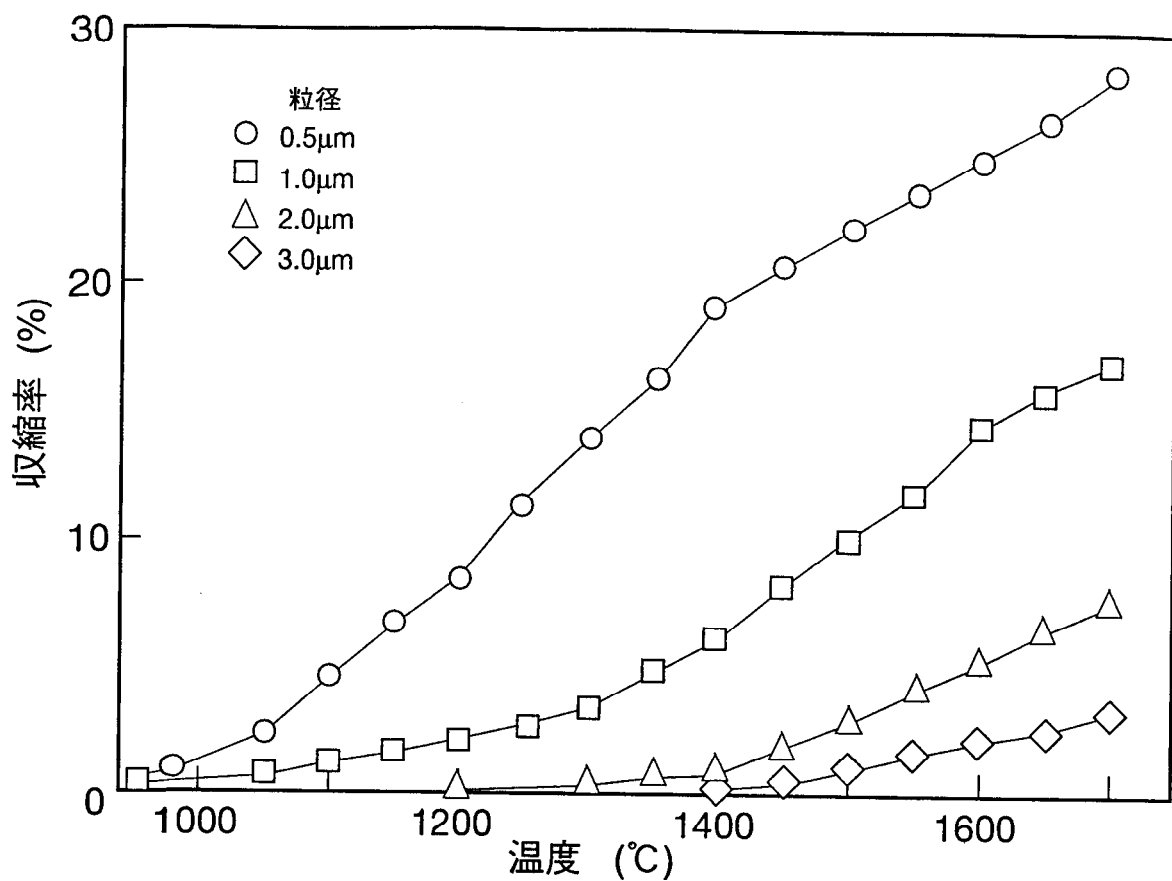


図 5.20 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2=0$ 雰囲気中でのW圧粉体の粒径と焼結収縮率

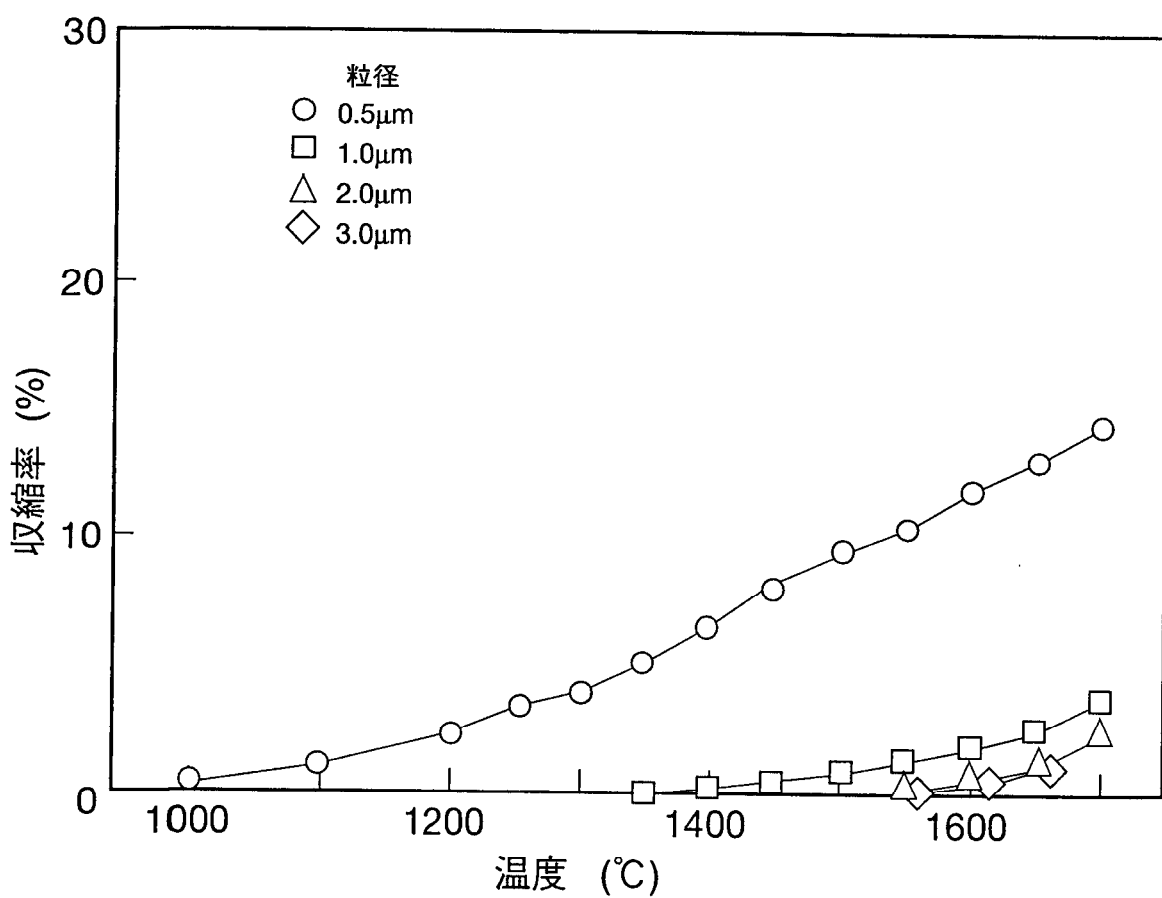


図 5.21 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2=0.6$ 雰囲気中でのW圧粉体の粒径と焼結収縮率

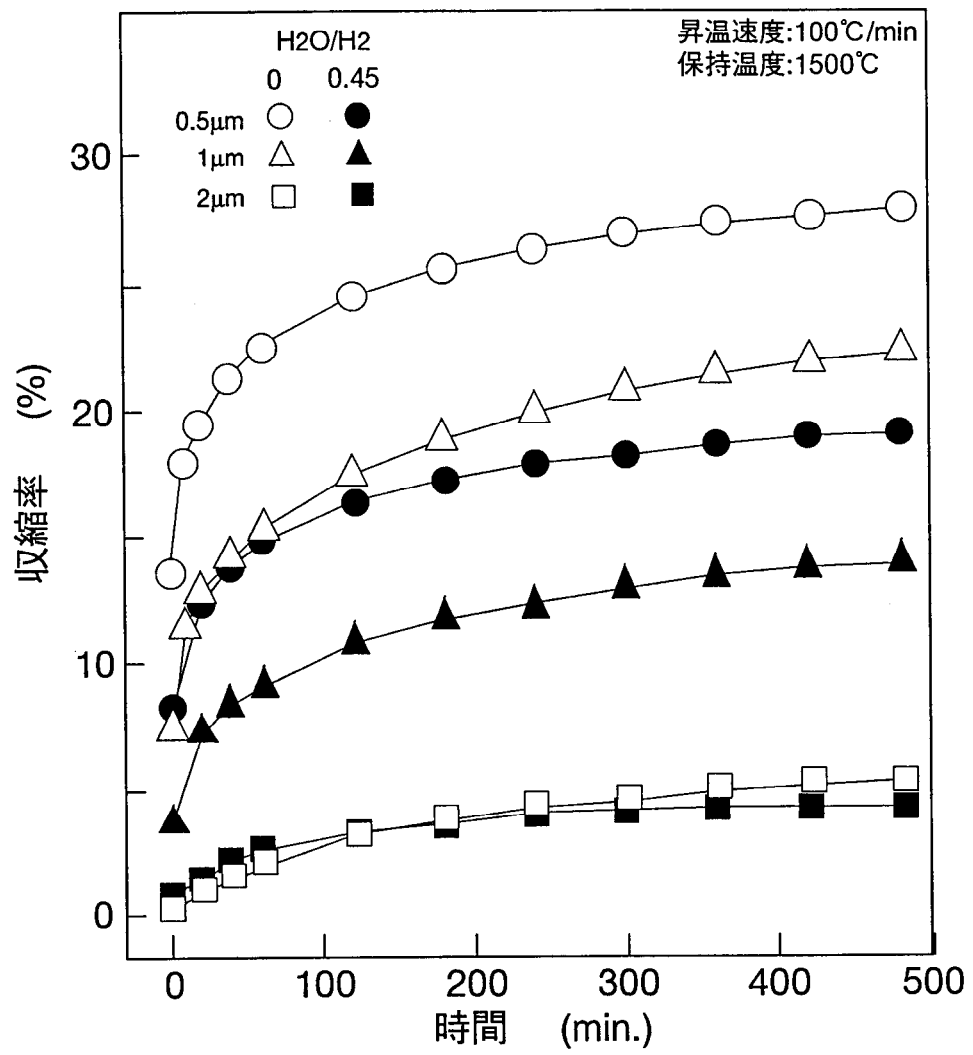


図 5.22 焼成雰囲気とW圧粉体の収縮率

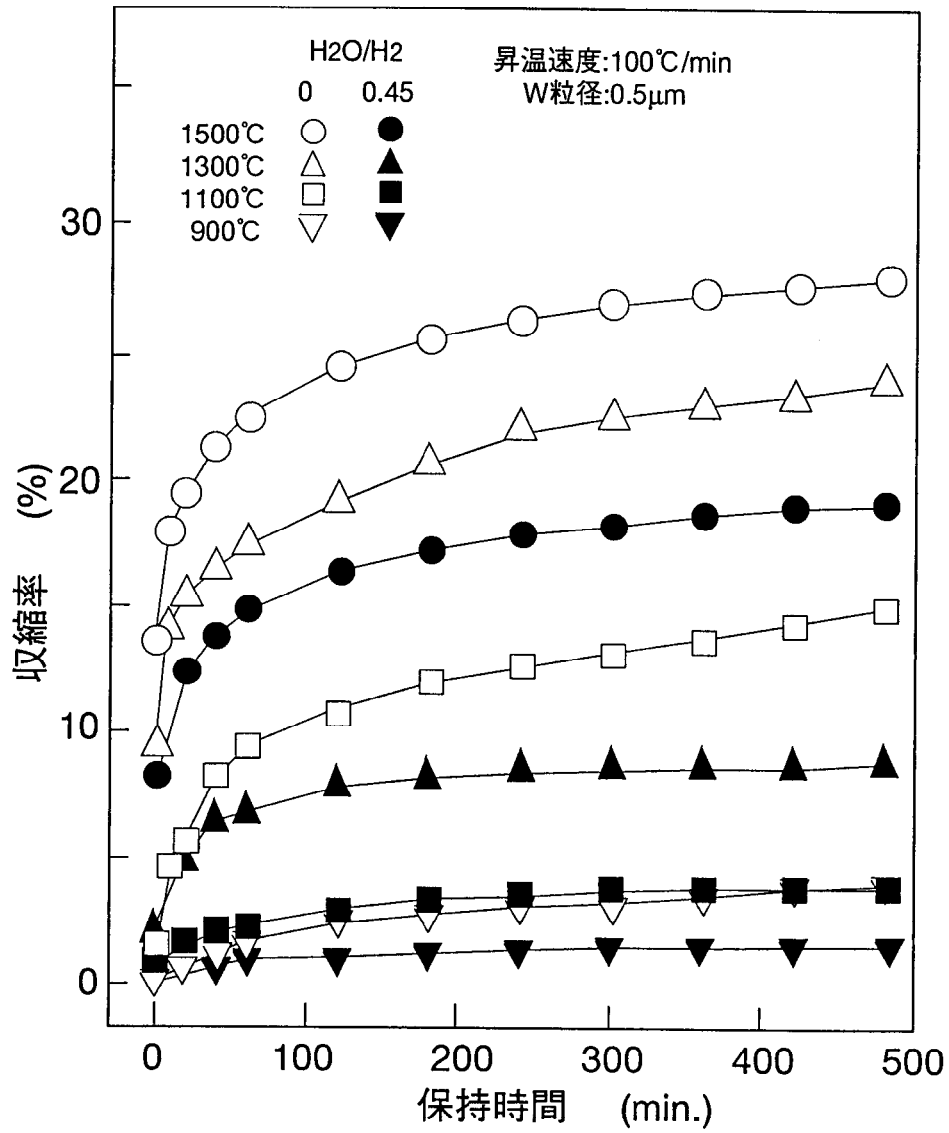


図 5.23 焼成雰囲気と定温保持時のW圧粉体の収縮率

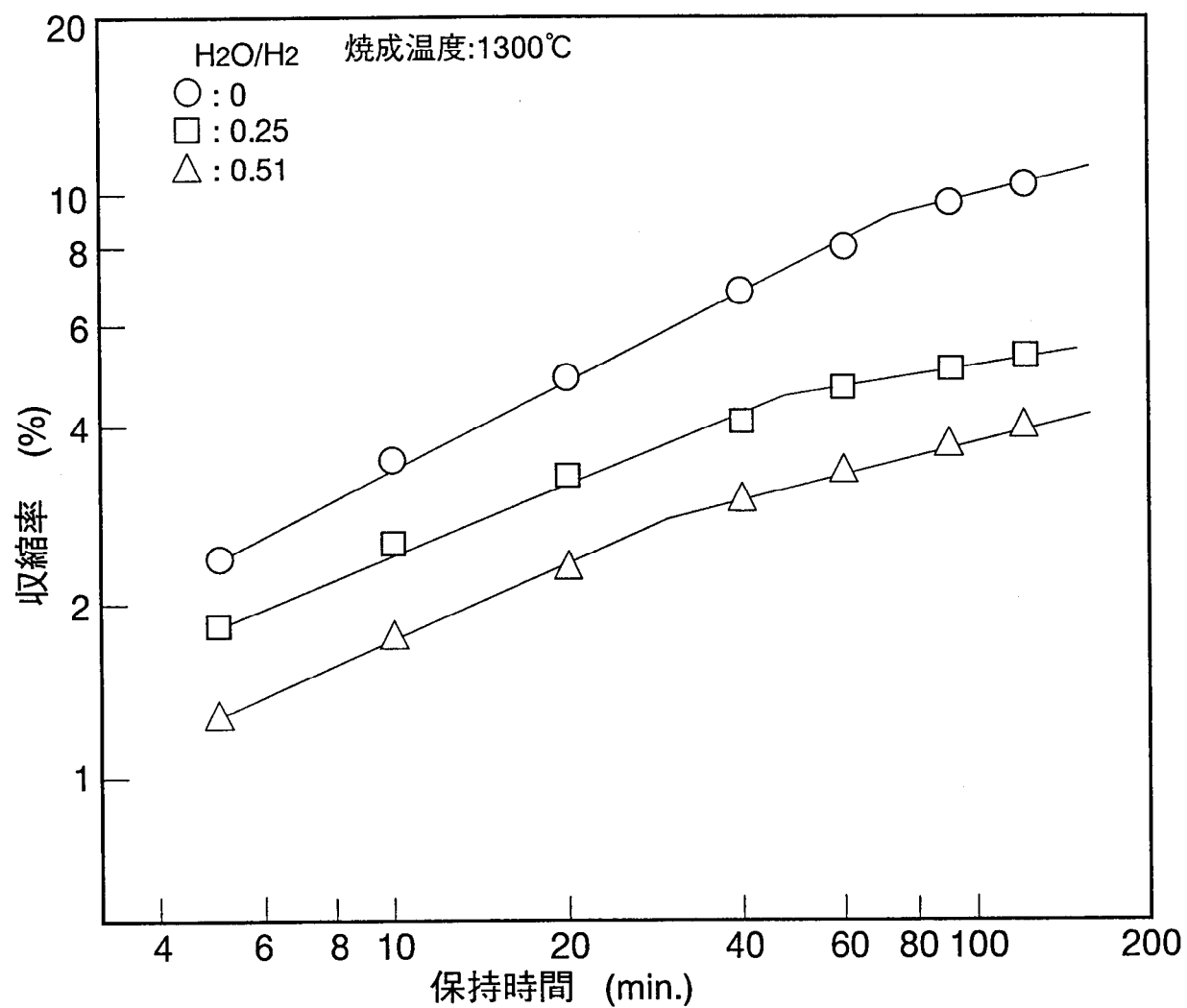


図 5.24 雰囲気中のH₂O/H₂比とW圧粉体の収縮率の変化

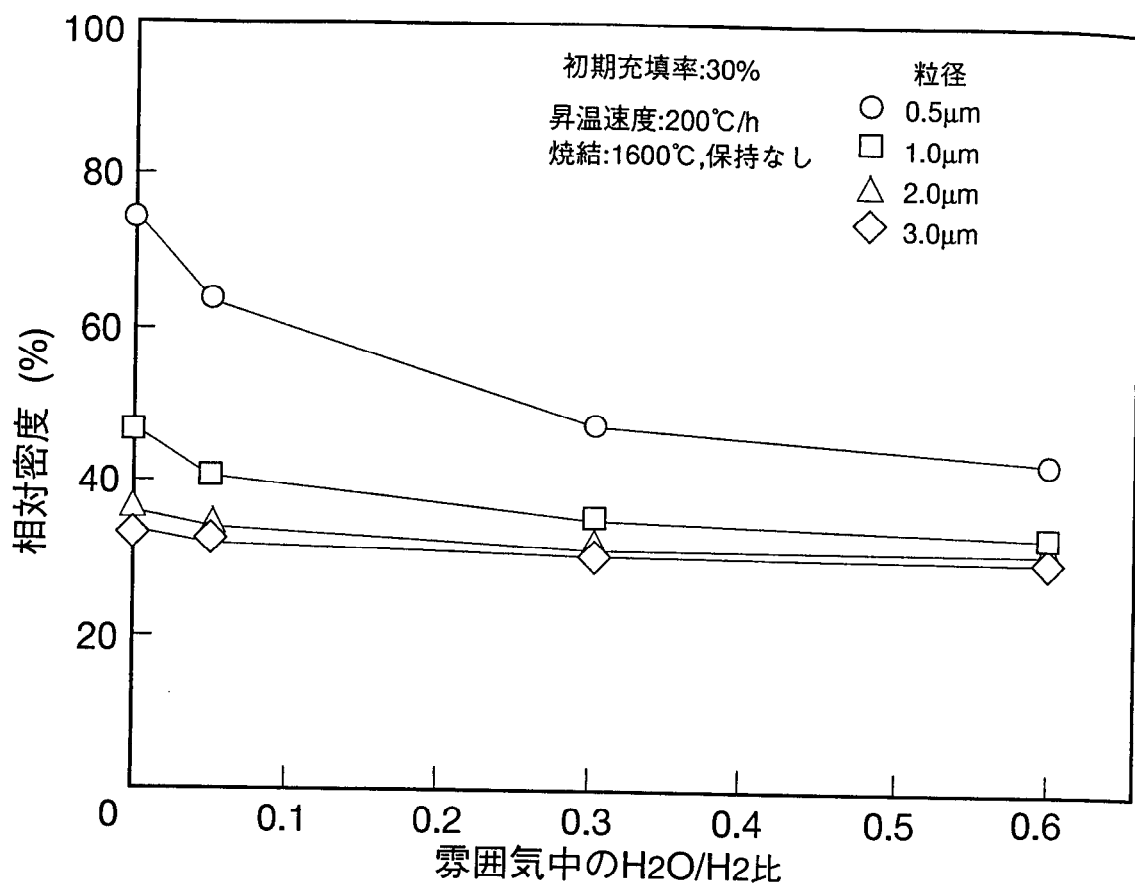


図 5.25 雰囲気中H₂O/H₂比とW圧粉体の相対密度

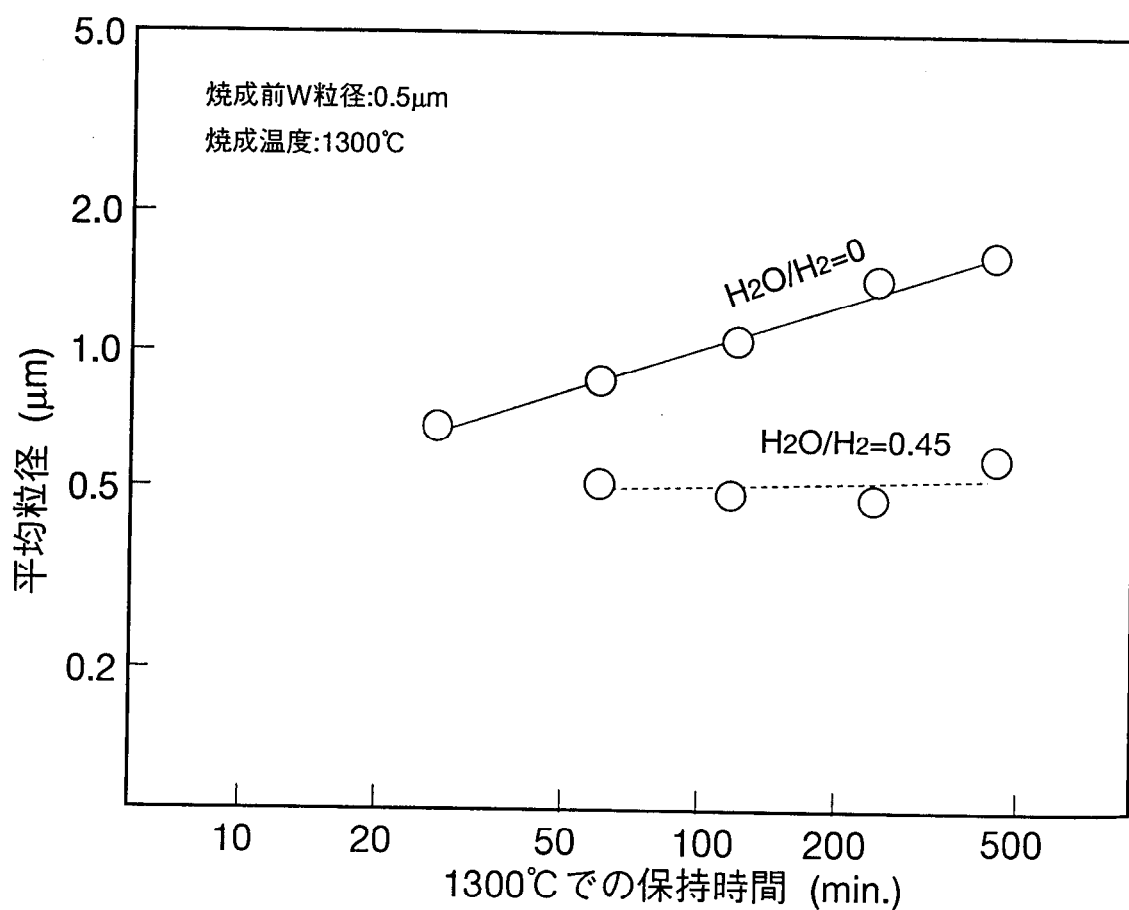
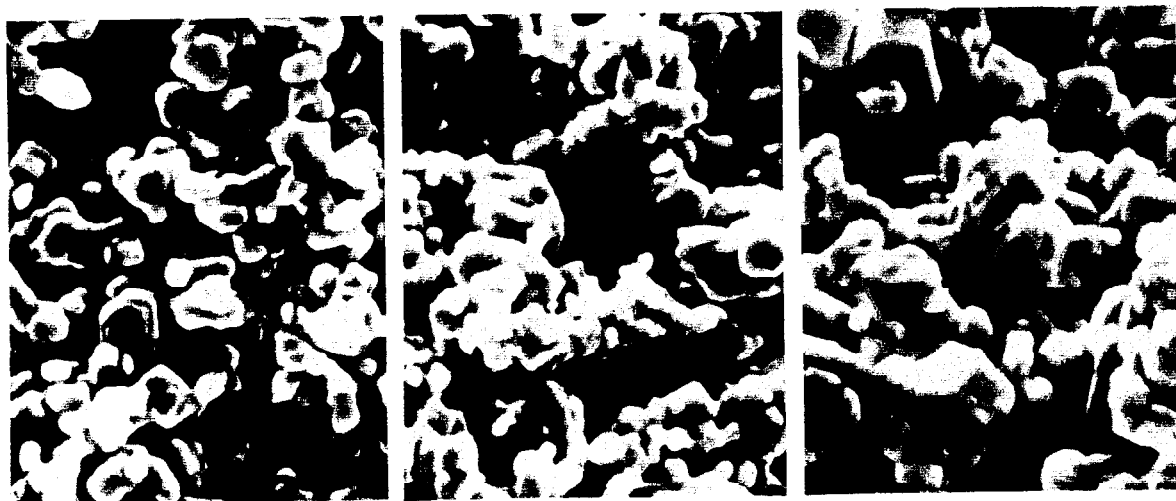


図 5.26 雰囲気中H₂O/H₂比とWの粒成長



(a) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2=0$

(b) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2=0.4$

(c) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2=0.53$

(— 1 μm)

図 5.27 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2=0, 0.4, 0.53$ で焼成したWペーストのSEM写真

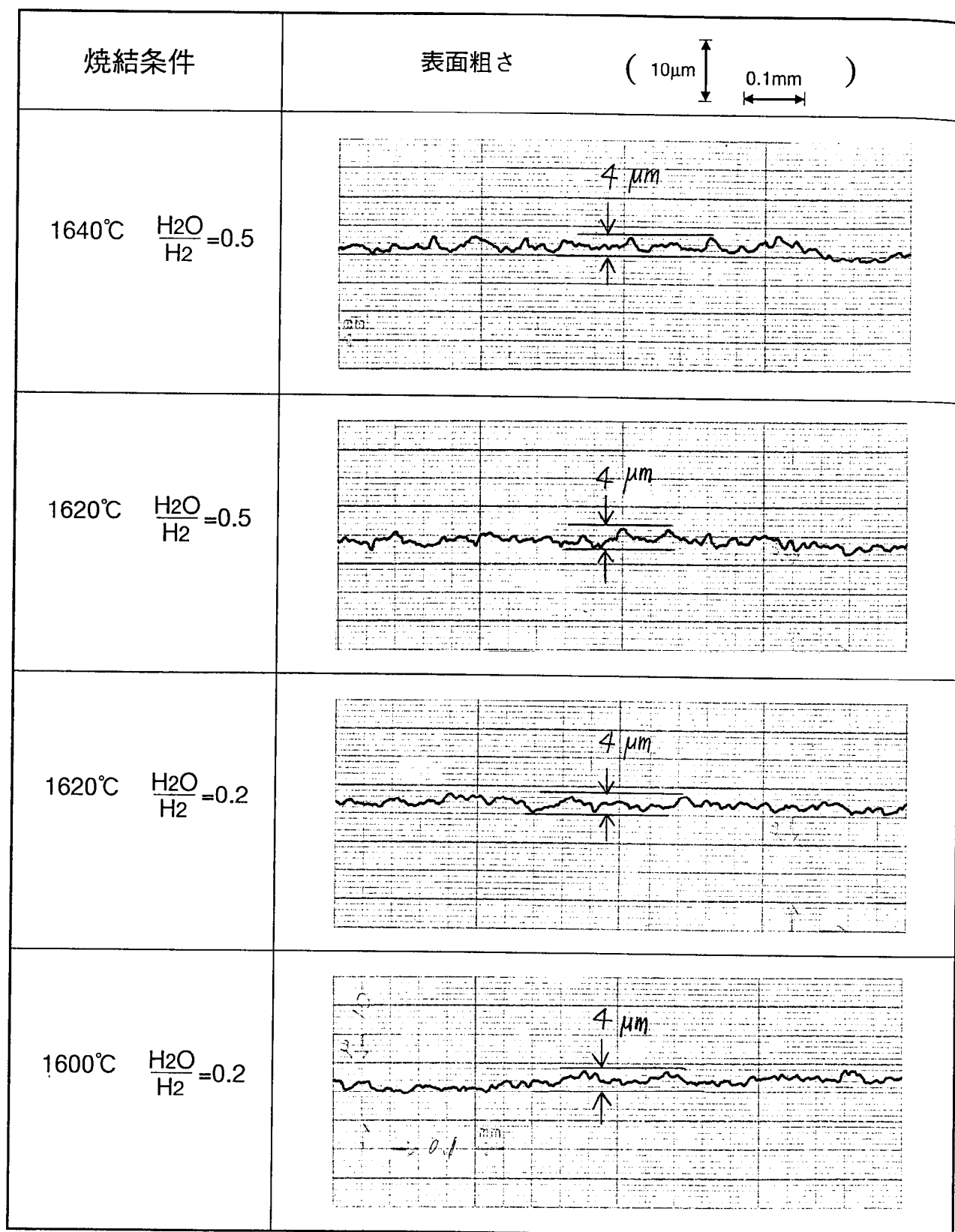


図 5.28 焼結条件とムライトセラミックスの表面粗さ

焼結条件	表面 ($5\mu\text{m}$)	裏面 ($5\mu\text{m}$)
1640°C $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}=0.5$		
1620°C $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}=0.5$		
1620°C $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}=0.2$		
1600°C $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}=0.2$		

図 5.29 焼結条件とムライトセラミックス表裏面のSEM写真

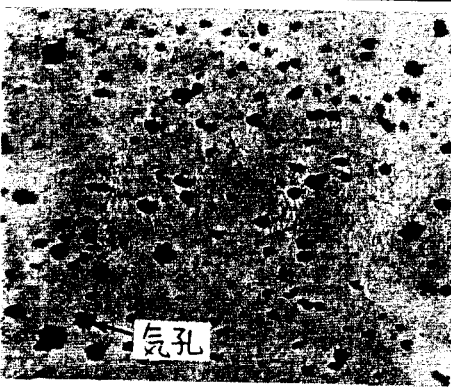
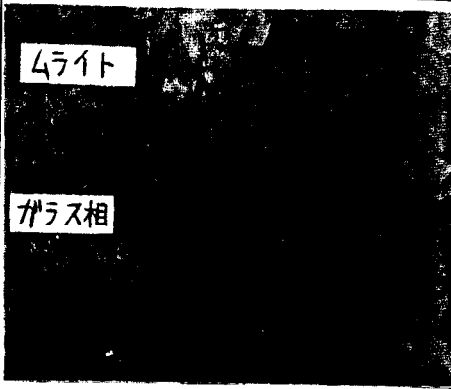
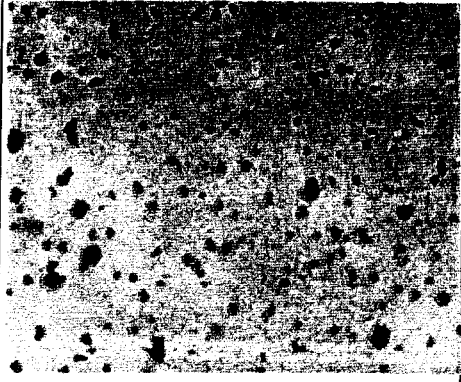
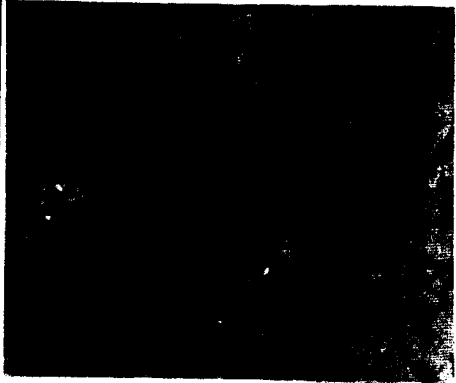
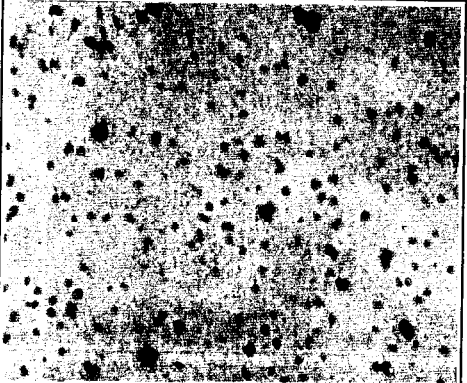
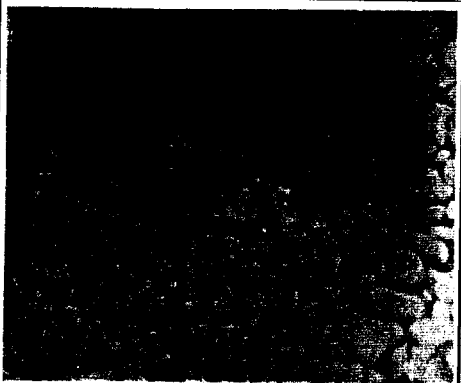
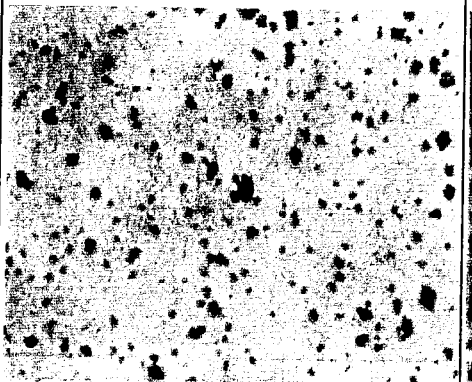
焼結条件	微構造(金顕観察)	
	×100 (100μm)	×1000 (10μm)
1640℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.5$		
1620℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.5$		
1620℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.2$		
1600℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.2$		

図 5.30 焼結条件とムライトセラミックスの微構造

焼結条件	×3000 (5μm)	×5000 (5μm)
1640℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.5$		
1620℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.5$		
1620℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.2$		
1600℃ $\frac{H_2O}{H_2}=0.2$		

図 5.31 焼結条件とムライトセラミックス表面W導体のSEM写真

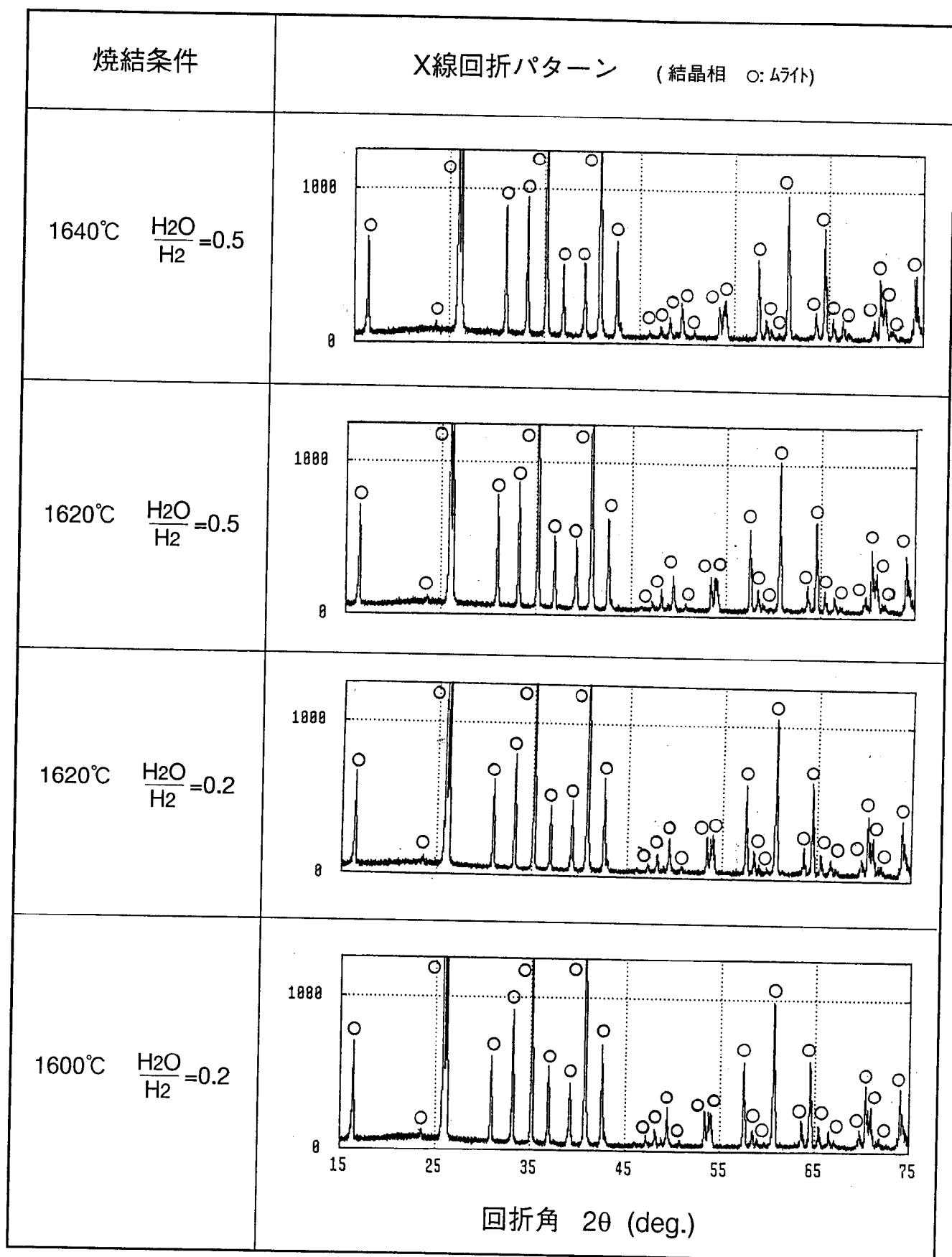


図 5.32 焼結条件とムライトセラミックス焼結体のX線回折パターン

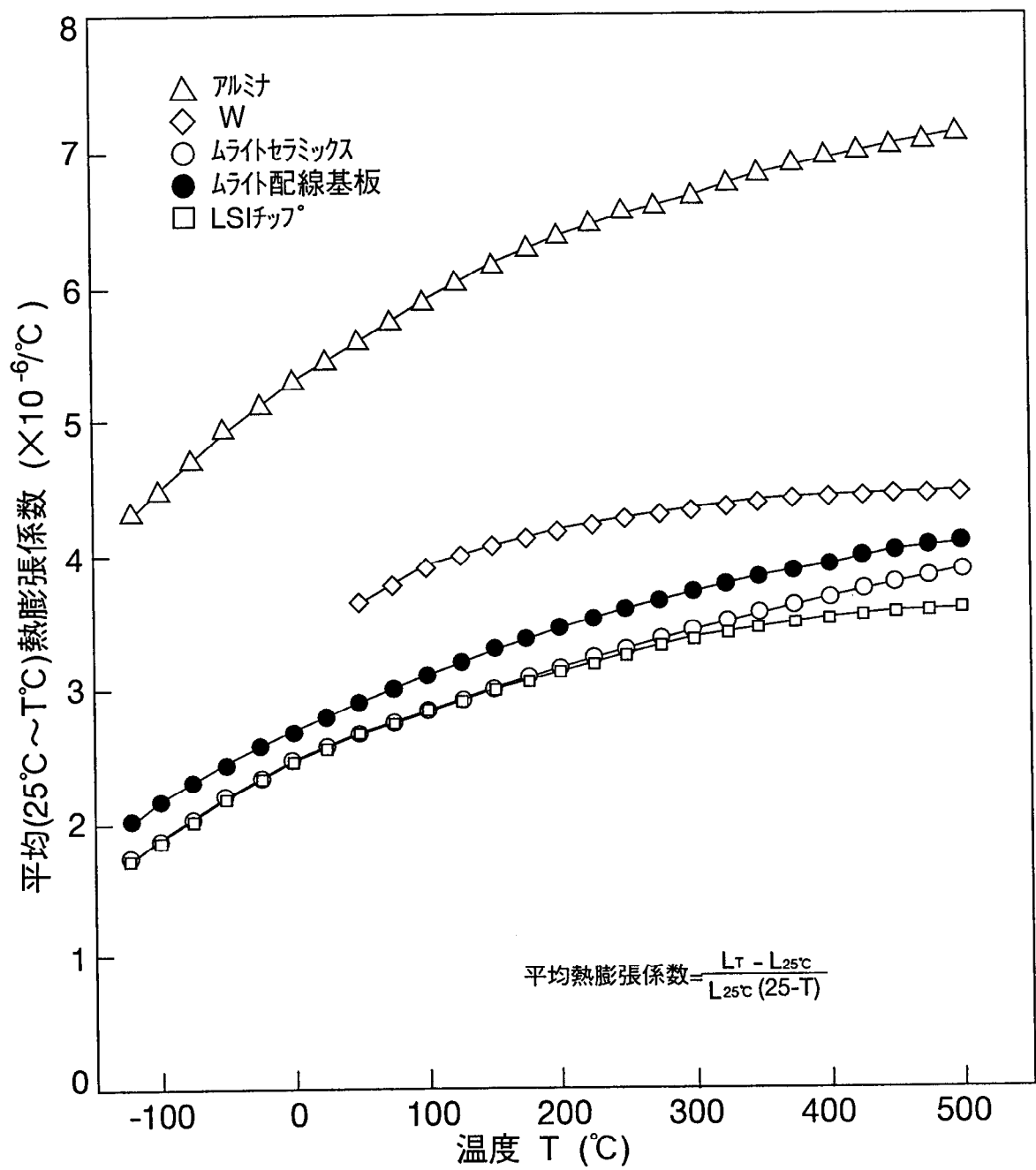


図 5.33 ムライトセラミック配線基板及び各種材料の平均熱膨張係数

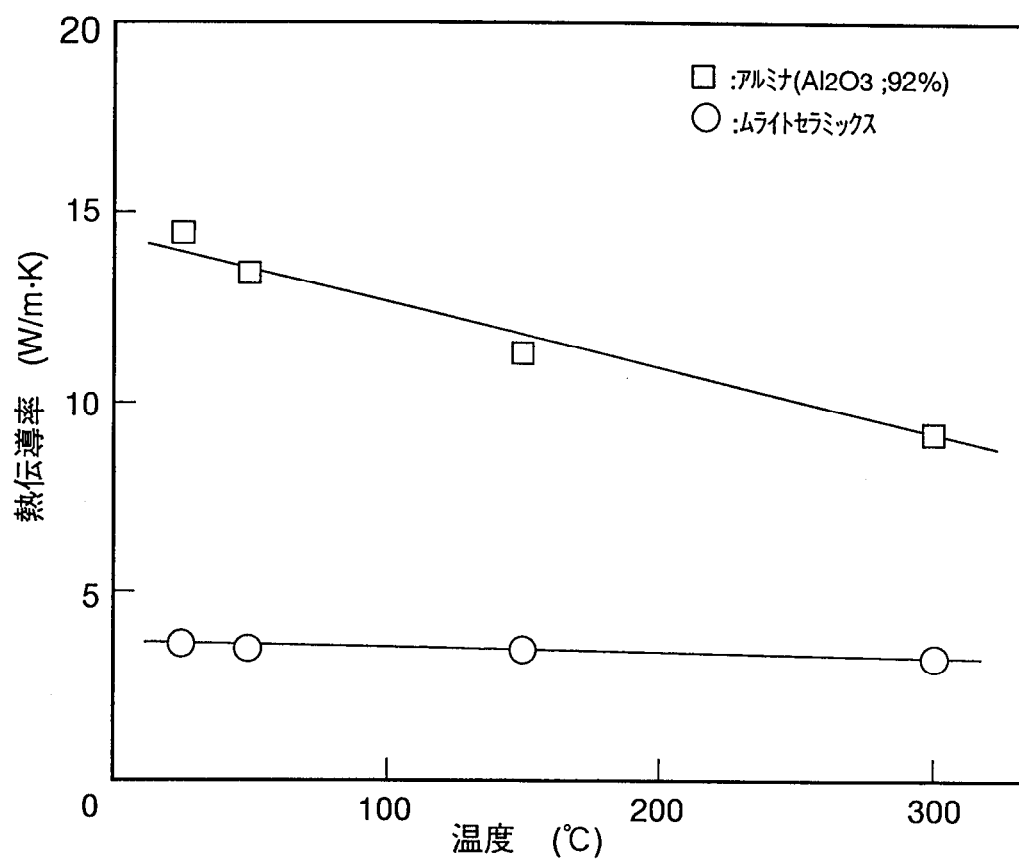


図 5.34 ムライトセラミックス及びアルミナの熱伝導率

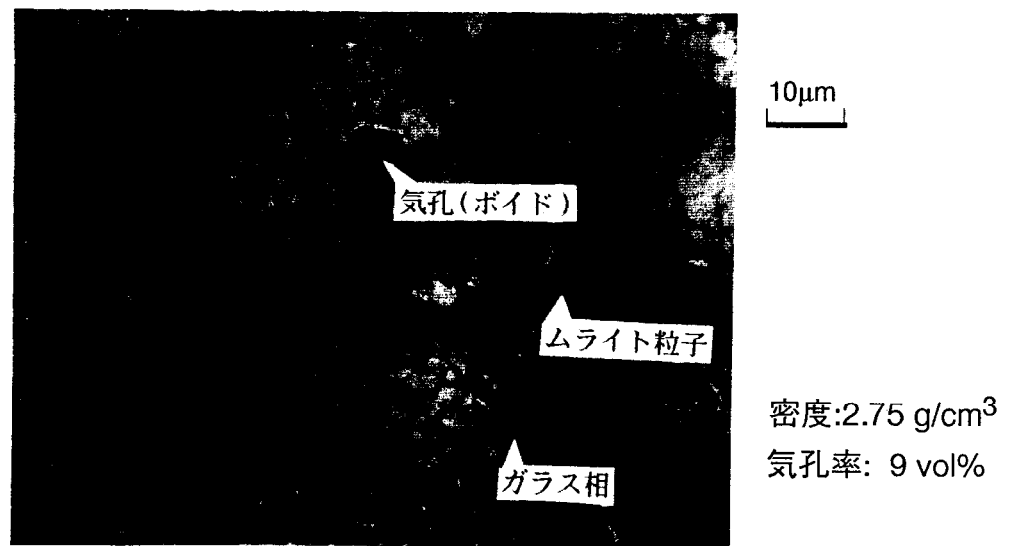
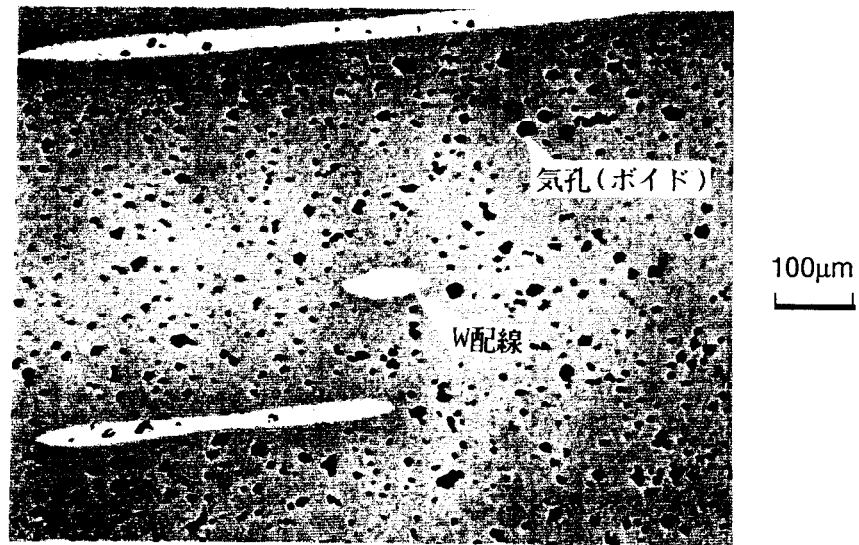


図 5.35 ムライトセラミック配線基板の微構造

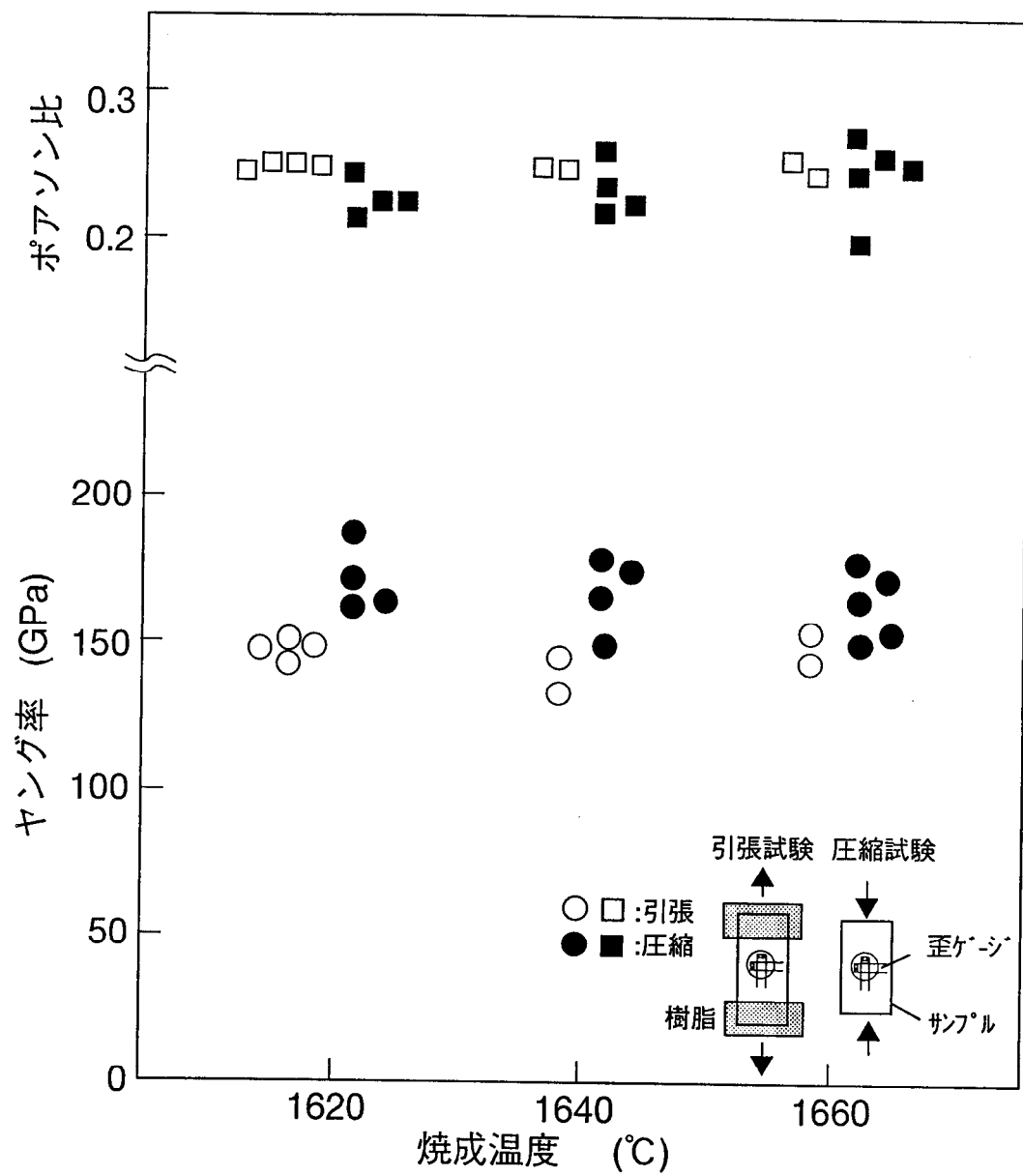


図 5.36 ムライトセラミックスのヤング率及びポアソン比

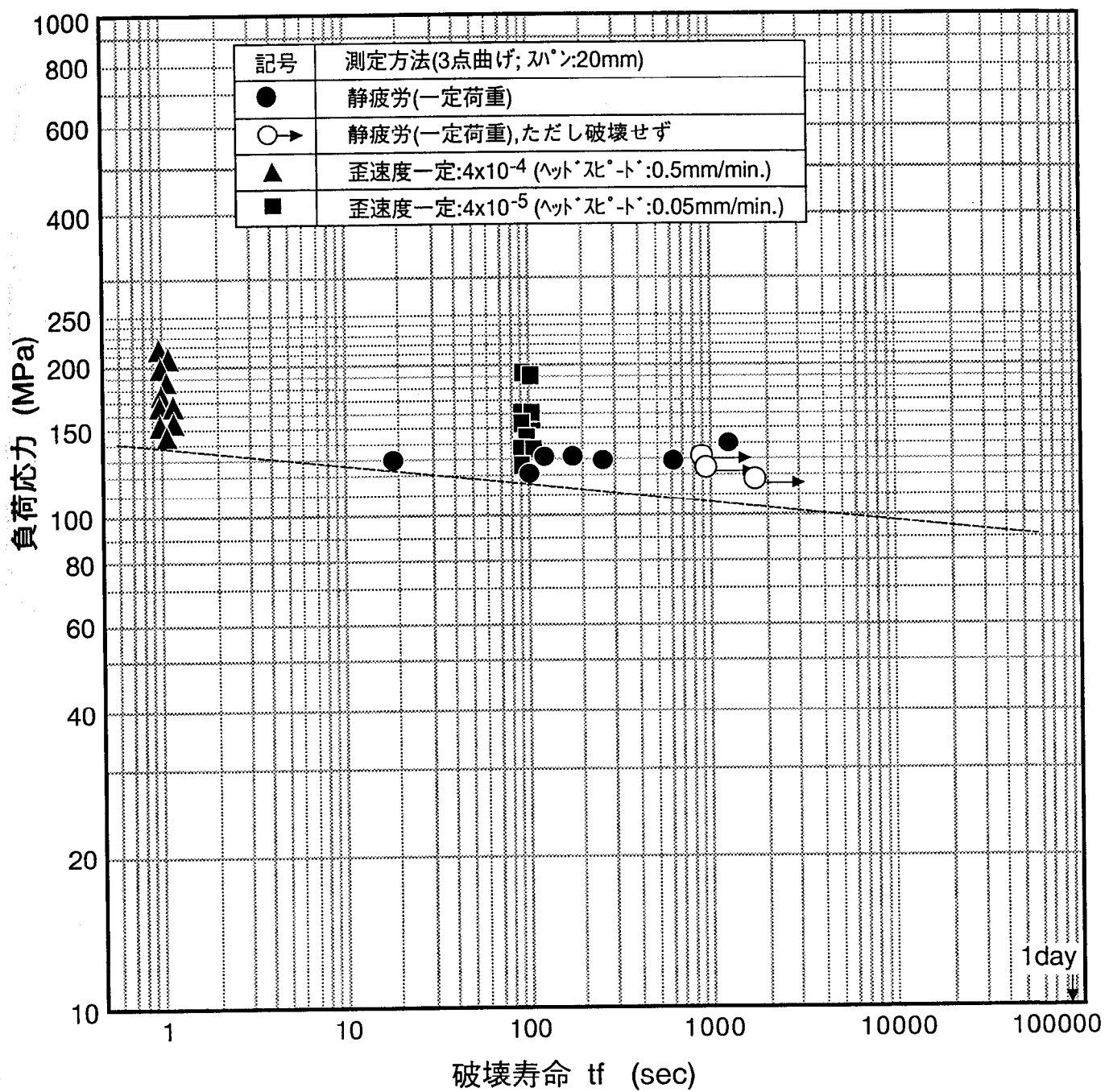


図 5.37 ムライトセラミックス白板の抗折強度及び静疲労寿命

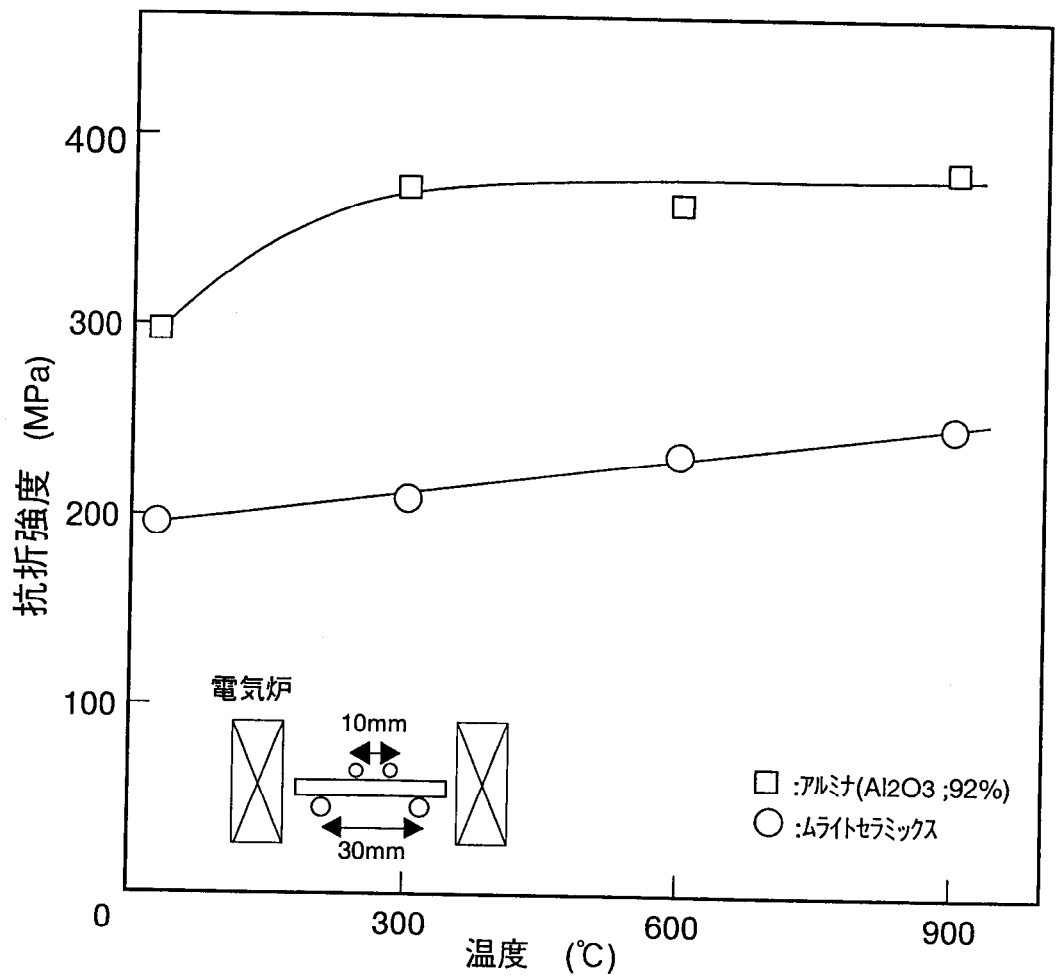
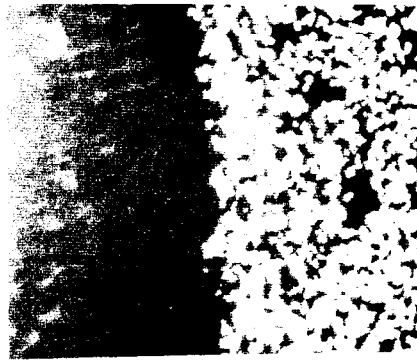


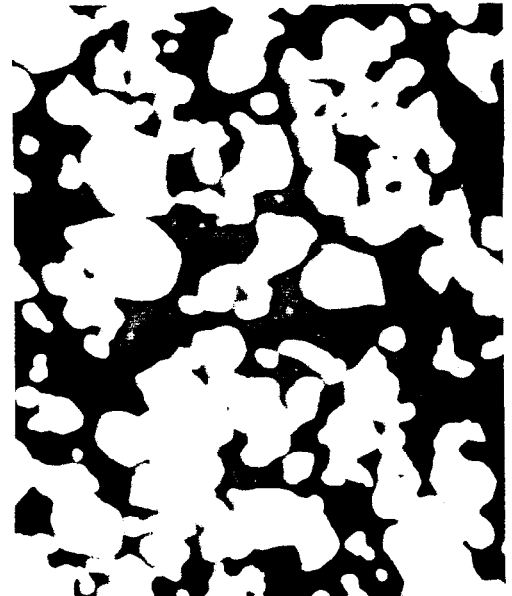
図 5.38 ムライトセラミックス及びアルミナの抗折強度と温度の関係



ムライトセラミックス基板
配線導体部断面



ムライトセラミックスの微構造
(5 μ m)



W導体部の微構造
(5 μ m)

表 5.3 ガラス相部の組成(EDX分析)

測定No.		MgO (wt%)	Al ₂ O ₃	SiO ₂
ム ラ イ ト セ ラ ミ ッ ク ス	1	0.9	20.6	78.5
	2	1.8	13.5	84.7
	3	1.6	19.8	78.6
	4	2.0	14.2	83.8
	5	2.2	14.1	83.7
	6	1.9	23.3	74.8
	7	1.1	10.4	88.5
	8	1.3	23.0	75.7
	9	1.8	21.2	77.0
	10	1.8	10.8	87.4
W 部 導 体 部	11	1.7	18.3	80.0
	12	1.6	13.9	84.5
	13	2.4	20.7	76.9
	14	2.8	17.8	82.4
焼結助剤		2.8	7.0	90.2
ムライト		—	76.0	24.0

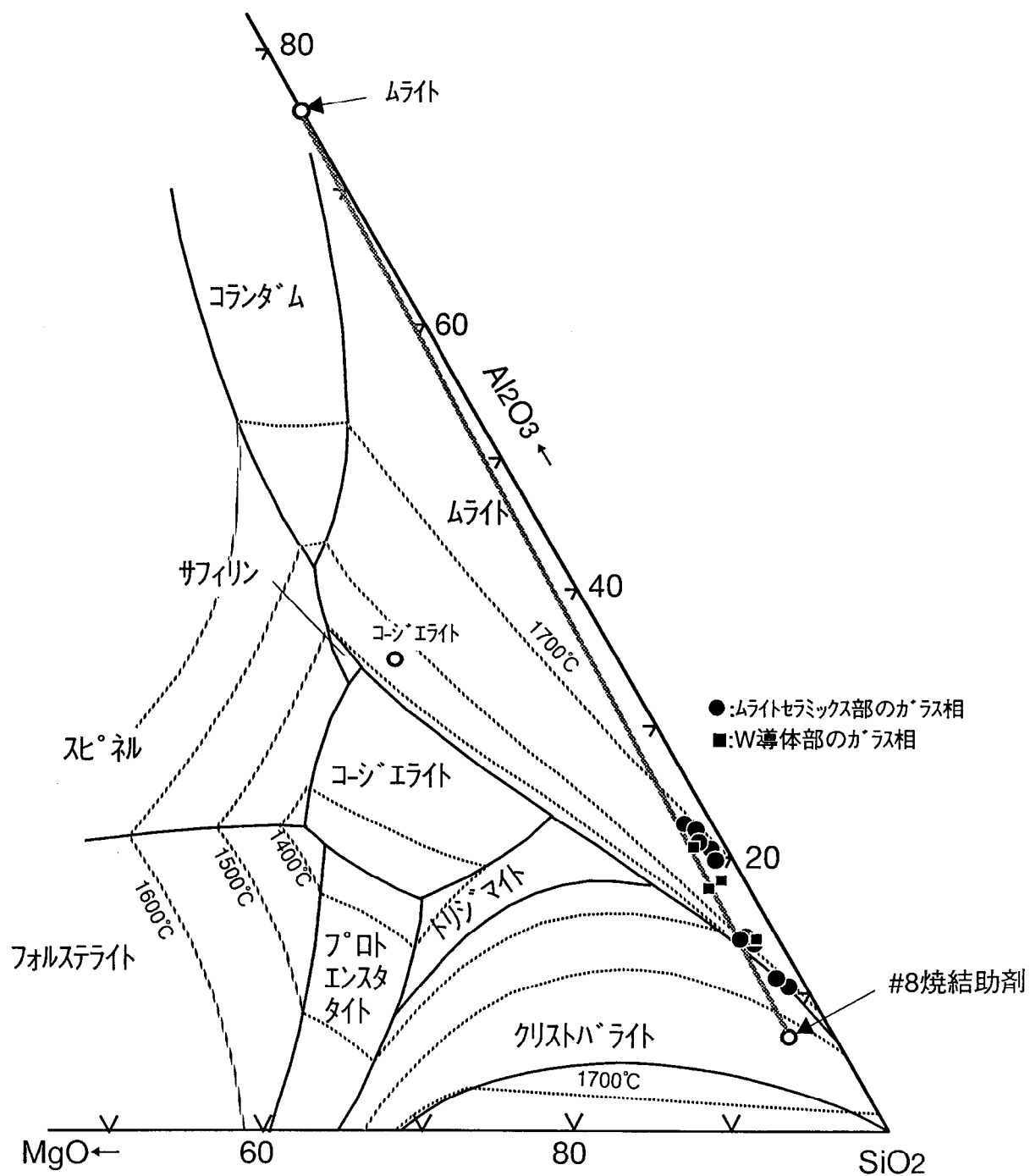


図 5.39 Al₂O₃-MgO-SiO₂三成分系状態図とガラス相の組成

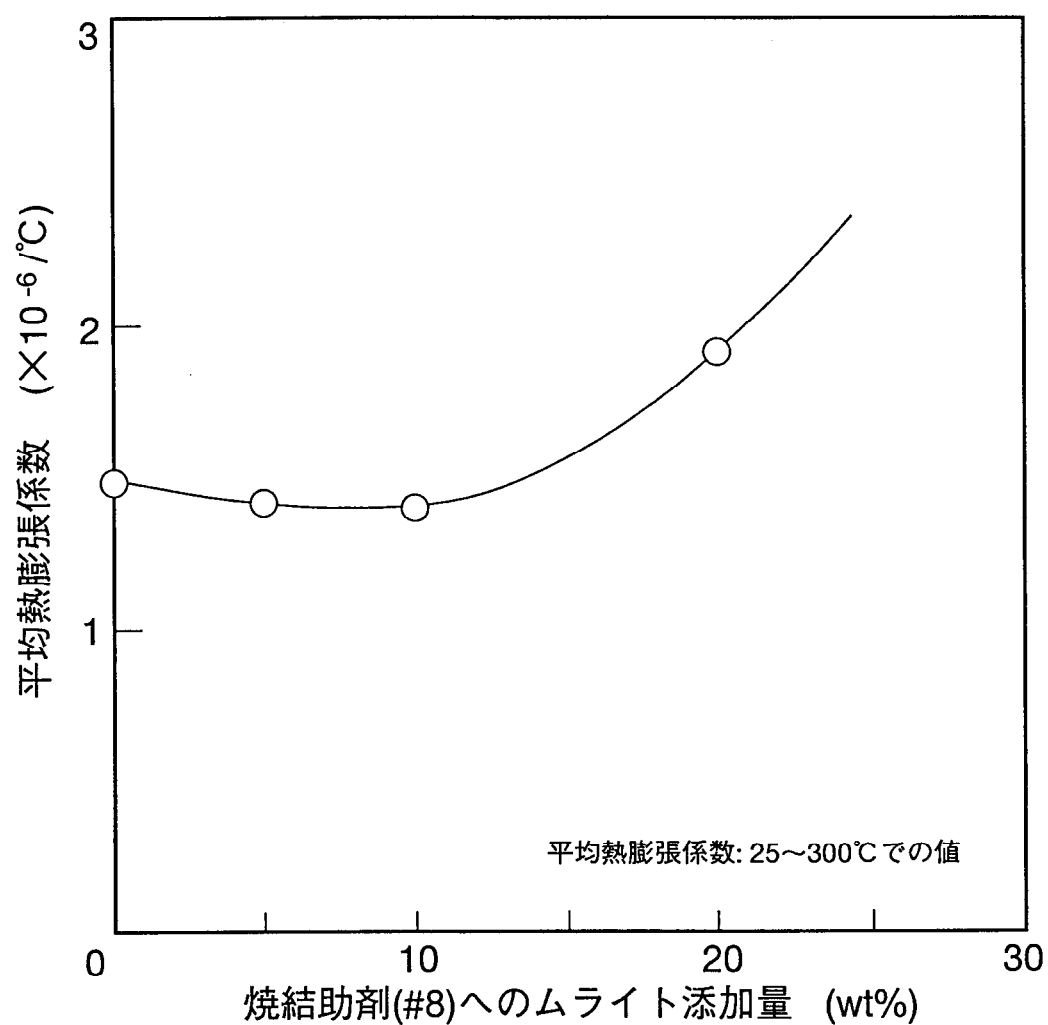


図 5.40 焼結助剤へのムライト添加量と平均熱膨張係数

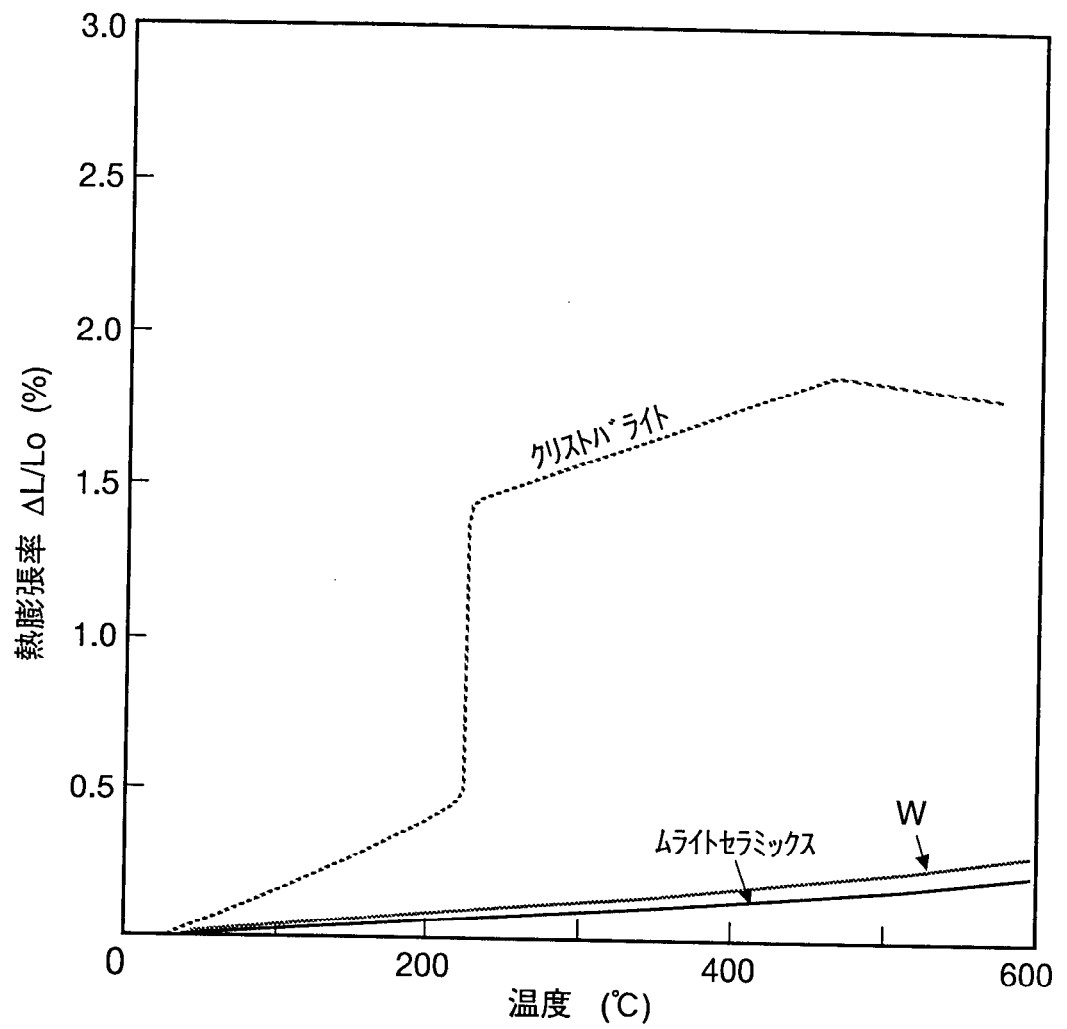


図 5.41 クリストバライト、ムライトセラミックス及びWの熱膨張率

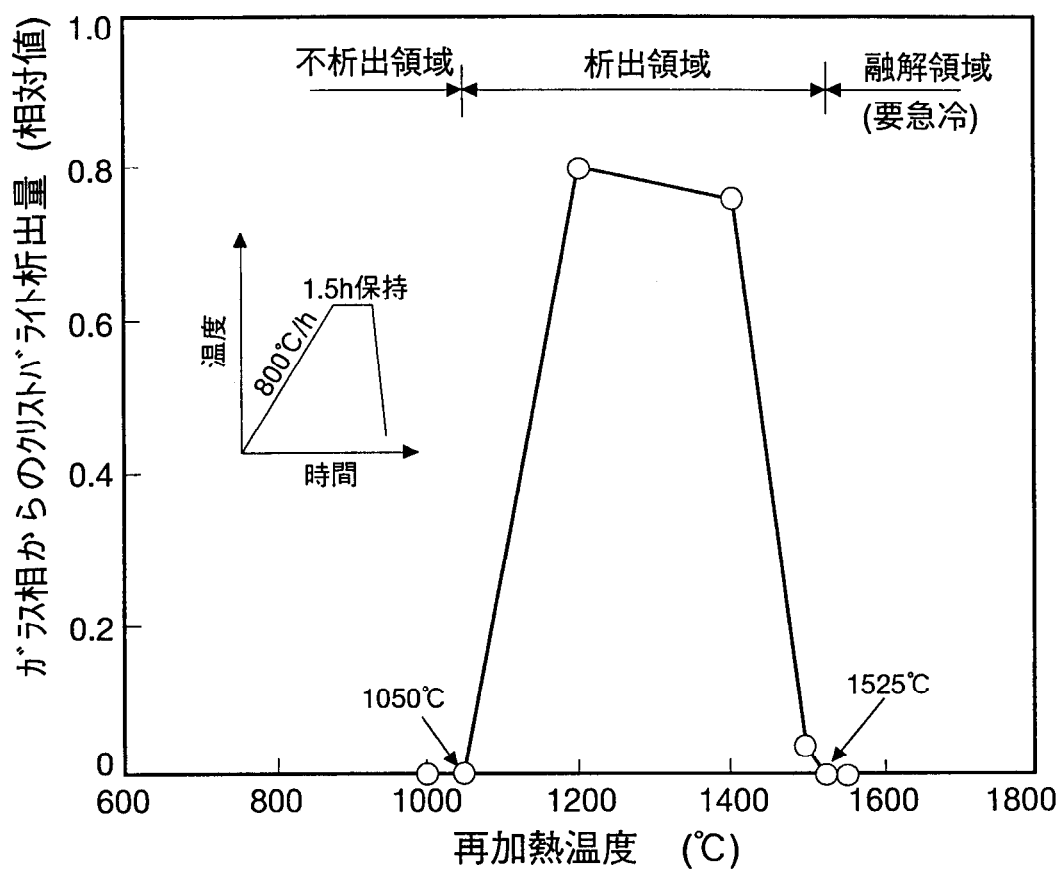


図 5.42 μ ライトセラミック配線基板の熱処理によるクリストバライト析出

第6章 ムライト粉末粒度に依存した収縮率変動の制御

6.1 はじめに

高寸法精度化に対する従来の方法は、焼成収縮率に影響を及ぼす因子、例えば使用するセラミック粉末の粒度分布、凝集状態及び純度等の厳密な管理、また焼結温度及び雰囲気等の焼成プロセスの厳密なコントロールが主体であった。^{1,2)}これに対し本研究は、従来の原料粉末及びプロセスの管理に加え、第3章で焼成プロセスが変動しても同一の収縮率となるようなムライトセラミック材料組成を決定することで、材料側から高寸法精度化を達成する方法を述べた。一方、焼成収縮率はセラミック粉末粒度に依存するため、粒度管理が徹底できれば焼結収縮率の管理が可能になると考えられるが、高寸法精度化の条件として粒度分布を例えば $0.1\mu\text{m}$ 以内で管理することは現在の粉末製造技術では困難であり、結果的にセラミック粉末粒度の管理幅に対応した収縮率ばらつきが発生することとなり高寸法精度化の目標を満たせない。

第6章では、このようなセラミック粉末粒度に依存した収縮率を制御する手法を確立することで、セラミック粉末粒度の変動に対してもムライトセラミック配線基板の高寸法精度化を達成することを目的として、セラミック焼結前（積層体）密度の調整による焼結収縮率調節について検討を行った。また、より高い平坦性の要求に応える手法として、反り修正についての検討を行った。以下、焼結収縮率に及ぼすムライト粉末粒度及び積層体密度の影響、セラミック配線基板の平坦化について述べる。

6.2 焼結収縮率に及ぼすムライト粉末粒度及び積層体密度の影響

6.2.1 諸言

将来の高速演算用コンピュータのセラミック配線基板にとって、高性能化・高集積化によって接続端子が狭ピッチ多数化される LSI チップの搭載、また狭ピッチ多数化される入出力端子の接続のために、高寸法精度化が必須である。

しかしながら、一般に知られているようにセラミック配線基板の寸法精度すなわち焼成収縮精度は、セラミック原料粉末の粒度分布の影響を受ける。セラミック原料粉末の粒度分布を厳密に制御することが可能になれば、焼成収縮精度は向上するはずであるが、現状では粒度分布を $0.1\mu\text{m}$ 以内に制御することはほとんど不可能である。また、仮りにセラミック原料粉末の粒度分布を制御したとしても、ボールミル混合、グリーンシート成形、パターン形成、積層圧着等種々のプロセスを経た焼成前のセラミック配線基板のグリーン密度はある程度のばらつきを持つ。一方、セラミック配線基板の焼成収縮率はグリーン密度と焼結密度からほぼ一義的に決まる。このような考え方から、焼成プロセス前のグリーン密度を調整することによって、セラミック配線基板の焼成収縮率が制御できると考えられる。

本節では、配線導体が無いムライトセラミックス白板の収縮率制御、すなわちグリーンシート積層体の焼成収縮率の制御について、原料粉末粒径と焼結収縮率、グリーン密度と焼結収縮率の

係を調べることによって得られた、ムライトセラミック配線基板の高寸法精度化における焼結収縮率の制御について述べる。

6.2.2 試料及び実験方法

グリーンシート：セラミック配線基板の素材となるグリーンシートの配合組成を表 6.1 に示す。セラミック原料粉末は、ムライト及びガラス相を形成する焼結助剤の α -石英、アルミナ、炭酸マグネシウムである。これらセラミック粉末とシート成形用バインダとなる熱可塑性樹脂のポリビニルブチラールと可塑剤のブチルフタリルブチルグリコールと有機溶剤をボールミルで混合した後、キャスト装置にてキャリアフィルム上に塗付し乾燥させることによって、グリーンシートが作製される。実験には、0.23mm 厚さのグリーンシートを用いた。

グリーンシート積層体：グリーンシート積層体は、プレス装置(コータキ製)を用い、標準条件として圧力:100kg/cm²、温度:130℃、時間:15 分でグリーンシートを接着することによって作製した。

焼成：試料の焼成は、ヤマザキ電機製バッチ型電気炉を用い、昇温速度:60℃/時、最高温度:1640℃、保持時間:1.5 時間、昇温及びピーク保持時は窒素、水素、水蒸気の混合ガス雰囲気、降温時は窒素、水素の混合ガス雰囲気で行なった。

寸法測定：グリーンシートの厚さはアップライトゲージ(測定精度:±3μm)で、またグリーンシート積層体の厚さはダイヤルシクネスゲージ(測定精度:±3μm)で測定した。焼成収縮率は、グリーンシート積層体表面の目印を 3 次元寸法測定機(測定精度:±5μm)で測定し、焼成前寸法を基準として収縮率を計算した。

密度測定：焼結体の密度は、アルキメデス法により、試料の空気中重量と水中重量を直示天秤(測定精度:±2mg)で測定して求めた。また、グリーンシート及びグリーンシート積層体の密度は、試料が吸水するのを防ぐために試料表面をコーティングしてから、アルキメデス法で測定した。コーティングは、ABS 樹脂を有機溶剤(テトラヒドロフラン)に溶解させた溶液を試料表面に塗付して乾燥することで行なった。

粒度分布：ムライト原料粉末の粒度分布は、島津製作所製X線セディグラフ 5000 型を用いて測定した。測定原理は沈降法である。

6.2.3 実験結果及び考察

(1) ムライト原料粉末粒度分布と焼結収縮率

ムライトセラミック配線基板の焼結収縮率に対する、ムライト原料粉末粒度分布の影響について調べた。ムライト原料粉末の粒度分布の影響は、表 6.1 に示した原材料のうちムライトの原料ロットのみが異なるグリーンシート:36 ロットを用いて作製した基板の平均収縮率から調べた。結果を図 6.1 に示す。ムライト原料粉末の平均粒径が 0.1μm 変化することに対応して、基板の平均収縮率は 0.125%変化する。また、同じ平均粒径のムライト粉末を用いた基板でも、平均焼結収縮率のばらつきが 0.55%、すなわち±0.275%発生することがわかる。この結果から、ムライトセラミック配線基板の収縮率のばらつきを±0.4%以下とするためには、ムライト原料粉末の

平均粒径のばらつきを、 $0.1\mu\text{m}$ 以内とする必要があることがわかるが、この範囲にムライト粉末の粒度を管理することは困難であると予想される。また、同一平均粒径のムライト粉末を用いた基板でも平均焼結収縮率のばらつきが発生する原因として、製造プロセスの影響が考えられるので以下考察を行った。

(2) 製造プロセス起因の焼結収縮率のばらつき

グリーンシート及び焼結工程の影響：平均焼結収縮率ばらつきに影響を与えられ製造プロセスには、図 6.2 に示すような原料粉末の混合から焼結までの工程がある。それらは、①原料粉末、有機樹脂及び溶剤をボールミルで混合してグリーンシートを作製する工程、②グリーンシートに穴加工及び配線パターンを印刷する配線形成工程、③配線パターンを形成したグリーンシートを積み重ねて接着する積層接着工程、④焼成工程である。

図 6.3 に、ムライトセラミック配線基板の約 200 基板の基板内収縮率ばらつきを示す。基板内収縮率ばらつきとしては、基板 4 辺の収縮率の最大と最小の差とした。基板内収縮率ばらつきとしては最大 0.9%に達することがわかる。続いて、この基板内収縮率ばらつきが、どの製造工程で発生するかについて調べた。ムライト粉末ロット及びグリーンシートロットと収縮率ばらつきの関係を図 6.4 に、また焼成と収縮率ばらつきの関係を図 6.5 に示す。図 6.4 から、収縮率ばらつきはムライト粉末ロット及びグリーンシートロットに依存せず、それぞれのロットで約 0.8%の収縮率ばらつきがあることがわかる。すなわち、ムライト粉末ロット及びグリーンシートロットは、収縮率ばらつきが発生する要因ではないと考えられる。

次に、図 6.5 から温度分布や雰囲気ガス流れの不均一さの影響があると考えられる炉内位置に依存せず、炉内のどの位置においても収縮率ばらつきは約 0.7%であることがわかる。すなわち、焼結は収縮率ばらつきの原因ではないと考えられる。したがって、収縮率ばらつきをもたらすと考えられる製造工程は、配線形成工程あるいは積層接着工程である。

配線形成工程の影響：配線形成工程は、グリーンシートにスルホールを加工する工程とスクリーン印刷法によるスルホールへの導体ペースト充填及び配線パターンを形成する工程である。これらの工程で収縮率がばらつく原因としては、グリーンシートと導体ペーストの収縮率と収縮挙動が異なることが考えられる。この場合には、収縮率ばらつきがムライトセラミック配線基板の配線パターンに依存し、同一配線パターンの基板では収縮率ばらつきに規則性がみられるはずである。しかしながら、図 6.1 に示す収縮率ばらつきに規則性は認められなかった。

一方、さらに明確に配線導体の影響を調べるために、グリーンシートのみを積層接着したムライトセラミック配線基板を作製して収縮率ばらつきを測定した。その結果、配線導体が無いムライトセラミック配線基板の収縮率ばらつきは、配線導体が形成されたムライトセラミック配線基板の収縮率ばらつきと同じであった。すなわち、配線形成工程は収縮率ばらつきに影響を及ぼさないことがわかる。

積層接着工程の影響：積層接着工程は、配線パターンを形成したグリーンシートを積み重ねた状態で熱と圧力を加えることによって、グリーンシート中の熱可塑性のバインダ樹脂でシート

間を接着する工程である。グリーンシートの構造は、セラミック粉末をバインダ樹脂で結合したもので、それぞれの体積割合はセラミック粉末が約 52vol%、バインダ樹脂が約 9vol%で、残りが気孔で約 39vol%である。積層接着工程時には、気孔部分が圧縮され体積が減少する、すなわち厚さが減少し密度が増加する。接着圧力と積層体密度の関係を図 6.6 に示す。積層接着時の圧力の増加とともに、厚さ減少率は大きくなり、この厚さ減少にともなって密度が上昇する。

このように積層接着条件によって密度が変化することにより、焼成による収縮率も変化すると考えられるので、焼結時の平面方向及び厚さ方向の収縮率と焼結体密度を測定した。結果を図 6.7 に示す。積層接着時の圧力が大きくなるにつれ、厚さ方向および平面方向の収縮率は減少すること、また平面方向の収縮率に対する積層接着時温度の影響は小さいことがわかる。一方、焼結体密度は積層接着時の条件によらず $2.76/\text{cm}^3$ と一定となることがわかる。ここで、収縮率として高精度が要求されるのは平面方向の収縮率であるが、積層接着圧力を $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 増加することによって、この平面方向収縮率は 0.6%小さくなることがわかる。

以上の結果から、前述した同一平均粒径のムライト粉末を使用した時でも発生した焼結収縮率ばらつきは積層接着工程での密度ばらつき、すなわち積層接着時の厚さばらつきが原因である可能性が大きい。そこで、積層接着時の厚さと収縮率ばらつきの関係を調べるために、積層接着後の基板 4 隅の厚さを測定しその左右での厚さばらつきと基板左右での焼結収縮率ばらつきの関係を調べた。結果を図 6.8 に示す。積層接着後の厚さが大きいほど、すなわち初期密度が小さいほど収縮率は大きくなり、厚さばらつきが大きいほど焼結収縮率ばらつきも大きくなることがわかる。この時の、厚さばらつき 1%に対する収縮率ばらつきは 0.3%である。なお、積層接着後の基板 4 隅の上下での厚さばらつきおよび基板上下での焼結収縮率ばらつきの関係についてもプロットを行なったところ、上述と同様の結果が得られた。

次に、積層接着後で厚さばらつきが発生する原因として、積層接着されるグリーンシート自身の厚さばらつきが考えられる。そこで、グリーンシートの厚さばらつきを測定した。結果を図 6.9 に示す。グリーンシート内の厚さばらつきは約 $5\mu\text{m}$ であること、およびばらつきには規則性がないことがわかる。また、グリーンシートを積層接着する場合、キャスト時のセラミック粉末粒子の配向による収縮率差を無くすために 90 度づつ回転させて使用する。したがって、積層接着後の厚さばらつきの原因としてグリーンシートの厚さばらつきに起因しているとは考えにくく、積層接着工程そのものにあると考えられる。

積層接着工程では、配線パターンを形成したグリーンシートを積み重ねて熱と圧力を加えるために、加熱ヒータを内蔵した平行平板で加圧するプレス装置を使用する。この積層接着プレスの平行度が、積層接着工程での厚さばらつきに影響を与えていると考えられるため、プレス装置の平行度の再調整を行なった。このようにして、平行度を調整したプレス装置を用いて基板を製造した時の収縮率ばらつきを図 6.10 に示す。図 6.3 と比較すると、積層接着での厚さばらつきを低減することによって収縮率ばらつきが平均で 0.39%から 0.19%と 1/2 に改善されることがわかる。なお、実際のグリーンシートには厚さ約 $20\mu\text{m}$ の配線パターンが形成されているためグリー

ンシートを積み重ねた時に厚さばらつきがある。したがって、積層接着工程で厚さばらつきを仮に0にできたとしても、部分的に密度の不均一さが生じ、その結果部分的な収縮率ばらつきの発生原因になりうる。すなわち、平行平板で加圧するプレス装置を使用する場合、基板内の部分的な収縮率ばらつきを完全に無くすることは不可能ではあるが、積層圧着体の平均的な厚さばらつきを低減出来ることで、基板全体の収縮率ばらつき低減に効果があるといえる。

(3) 焼結収縮率の調節

セラミック配線基板の高寸法精度化、すなわち焼結収縮率の高精度化を達成するためには、①原料粉末の粒度分布・組成等のばらつき低減、②製造プロセス条件の安定化など、種々の管理項目を厳密に管理することと同時に、安定生産を考えた場合に、焼結収縮率を調整するための方法を確認することが重要である。この焼結収縮率の調整法として、(2)で述べた積層接着工程での密度調節が利用できる。この原理は、図 6.11 に示す通りである。すなわち、積層接着工程ではグリーンシートの厚さ方向のみが減少するが、その時セラミック粒子の平均粒子間距離も減少する。一方、すなわち焼結後のセラミック粒子の平均粒子間距離は一定であることから、積層接着工程時のセラミック粒子の平均粒子間距離に応じて焼結収縮率が変化する。

ここで、収縮率の制御ができる条件として、焼結後のセラミック粒子の平均粒子間距離が一定となる、すなわち密度が一定となることが重要である。なぜなら、密度が一定でない場合には焼結後のセラミック粒子の平均粒子間距離が一定でないことを意味するため、このような場合には焼結収縮率の制御ができない。この点については、図 6.8 で示したように実験した積層接着条件では焼結体密度は一定となることから、収縮率の制御が可能である。

図 6.12 に、平均粒径が $2.5\mu\text{m}$ と $2.7\mu\text{m}$ のムライト粉末を使用したグリーンシートで配線基板を作製した時の、積層接着圧力と焼結収縮率の関係について示す。積層接着圧力を調節することによって、各ムライト原料粉末ロットとも焼結収縮率を調節できることがわかる。積層接着圧力との焼結収縮率の関係は、ムライト原料粉末ロットに依存せず、積層接着圧力の $20\text{kg}/\text{cm}^2$ の変化に対して、焼結収縮率は 0.4% 変化する。すなわち、焼結収縮率の制御は積層接着圧力を調整することで達成できる。

6.2.4 結言

ムライトセラミック配線基板の焼結収縮率の高精度化を目的として、ムライト原料粉末粒径と収縮率ばらつき、および製造プロセスと基板内収縮率ばらつきの関係について検討し、以下の結果を得た。

- (1) ムライト原料粉末粒径が基板平均収縮率に与える影響は、ムライト原料粉末の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 変化することに対応して基板平均収縮率は 0.125% 変化する。
- (2) ムライト配線基板内での収縮率ばらつきの主原因は、ムライト原料粉末ロット、グリーンシートロット、配線パターン形成工程および焼結工程にあるのではなく、積層接着工程にある。
- (3) 積層接着工程での基板内厚さばらつきによって、焼結時に基板内収縮率ばらつきが発生する。厚さばらつきと収縮率ばらつきの関係は、厚さばらつき 1% に対して収縮率ばらつき 0.3% である。

(4) 積層接着工程での接着圧力を調節して焼結前のグリーン密度を制御することで、ムライトセラミック配線基板の焼結収縮率のコントロールが可能である。接着圧力と焼結収縮率の関係は、積層接着圧力 20kg/cm^2 に対して、焼結収縮率は 0.4% 変化する。

なお、今後さらに焼結収縮率の高精度化をはかるためには、積層接着時の基板内密度のより均一化、積層接着工程でグリーン密度が変化したセラミック材料および導体材料の焼結収縮率及びその挙動の整合等が重要となってくるものと考えられる。

6. 3 反り修正による平坦性の向上

6.3.1 緒言

寸法精度はセラミック配線基板の重要な特性の一つである。寸法精度には、収縮率精度と反りで現される平坦性がある。一般的にセラミック配線基板に対して、LSI 素子のマトリックス状の入出力端子をはんだで接続する場合の電気的な接続信頼性の観点から許容される反り量が決定される。たとえば、平坦性が悪い反り量の大きなセラミック配線基板に、マトリックス状の入出力端子を持つ LSI 素子をはんだで接続する場合、セラミック配線基板の反りの形状によって LSI 素子との間隔が狭まった部分では、接続部のはんだが潰されて広がり、隣接するはんだ接続部と短絡が起こり易くなる。したがって、接続ピッチおよび接続部のはんだ量から許容されるセラミック配線基板の反り量が制限される。その他、封止キャップ等の部品をはんだ接続する場合にも、はんだ厚さが接続強度に影響を与えることからセラミック配線基板の許容される反り量が制限される。また、LSI 素子の入出力端子密度の増加に伴い、ますますセラミック配線基板の平坦性に対する要求仕様が厳しくなりつつある。

セラミック配線基板の平坦性は、セラミック粉末と配線用導体金属粉末の原料粉末ばらつきや、両者の焼成収縮率および焼成収縮挙動の違いによる影響を受けると考えられる。したがって、セラミック原料粉末や配線用導体金属粉末の粒度分布等の厳密な管理、ボールミル混合、グリーンシート成形、積層接着プロセスおよび焼成プロセス等の種々のプロセスの厳密な制御によって、平坦性は向上するはずである。しかしながら、許容される反り量が $20\mu\text{m}$ 以下となった場合には、原料やプロセスの厳密な管理や制御だけではほとんど達成が不可能である。一方、焼結が終了したセラミック配線基板の反りが何らかの方法によって低減することが可能となれば、ますます厳しくなるセラミック配線基板の平坦性の要求仕様に対応できると考えられる。

本節では、焼結が終了したムライトセラミック配線基板について、再焼成時の荷重と反り量の変化、微構造・結晶相変化、焼成収縮率および抗折強度の変化を調べることによって得られた、セラミック配線基板の反り修正による平坦性向上の可能性について述べる。

6.3.2 試料及び実験方法

実験に用いたムライトセラミック配線基板：反り修正の実験には、ムライトセラミック配線基板(寸法: $1 \times 100 \times 100\text{mm}$, 積層数: 6 層、導体: W)を用いた。ムライトセラミックスの原料粉末

は、ムライト及びガラス相を形成する焼結助剤の α -石英、アルミナ、炭酸マグネシウムである。ここで、ムライトと焼結助剤の混合割合は、ムライト:72wt%, 焼結助剤:28wt%で、焼結助剤の組成は 90.2wt%SiO₂-7.0wt%Al₂O₃-2.8wt%MgO である。ムライトセラミック配線基板の作製方法は、キャスト装置でグリーンシートの作製、グリーンシートに NC パンチで穴加工、スクリーン印刷で配線パターン形成、所定の層数を積層接着した後焼結を行なう。焼結はバッチ炉(ヤマザキ電機製:Mo ヒータ)で、昇温速度:60℃/hr、最高温度:1640℃、保持時間:1.5 時間で、昇温及びピーク保持時は N₂、H₂、H₂O の混合雰囲気、また降温時は N₂、H₂ の混合雰囲気で行なった。

反り修正のための再焼成: 再焼成時の反り矯正過程の直接観察は、石英製覗き窓のついた筒型電気炉を用いて、昇温状態にあるサンプルを写真撮影して行なった。反り修正の荷重および再焼成温度の実験は、サンプルを多孔質アルミナ板で挟みその上にタングステンブロックを乗せて、筒型電気炉で焼結時と同様の雰囲気で行なった。また、実際のムライトセラミック配線基板の反り修正のための再焼成は、焼結に用いているバッチ炉で、焼結時と同じ雰囲気、昇温速度、保持時間で行なった。反り修正は、ムライトセラミック配線基板を多孔質アルミナ板で挟みその上に所定の重さのタングステンブロックを乗せて行なった。

反り量の測定: ムライトセラミック配線基板の反りは、表面粗さ計(小坂製:SE-3E, SE-30D)を用いて、LSI を搭載する基板部分(13×13mm)について対角線方向に沿って 2 回測定し、大きい方の値を反り量とした。

収縮率変化: 反り修正時のムライトセラミックス配線基板の収縮率変化は、3 次元寸法測定機(VIEW ENGINEERING INC. MODEL-1200)を用いて測定した。反り修正後の収縮率は、焼結収縮率と同様に焼結前の寸法を基準とした。

結晶相の変化: 反り修正時の結晶構造は、粉末 X 線回折装置(フィリップス製:PW-1050/1390)で測定した。照射条件は、電圧:50KV、電流:40mA、ターゲット:Cu である。

抗折強度: 抗折強度測定用サンプルは、ムライトセラミック配線基板を切断した後切断面のみを研磨して 4×35×1mm としたものを用いた。曲げ試験は、JIS-R-1601 に準拠(上部スパン:10mm, 下部スパン:30mm, クロスヘッドスピード:5mm/min.)し、4 点曲げで行なった。

微構造観察: 試料の断面観察は、サンプルをエポキシ樹脂に埋込み、切断(ビューラ製:アイソメット)、研磨(ビューラ製:ミニメット, 0.25 μ m ダイヤモンド砥粒仕上げ)をした後、金属顕微鏡(ニコン製)で行なった。

6.3.3 実験結果および考察

(1) 配線基板の反りの状況

図 6.13 にムライトセラミック配線基板の反り形状の例を示す。反りは、LSI を 1 個当たり搭載するエリアを対角線に沿って測定した。配線の無い白板部分の反りが 5 μ m であるのに対して、配線のある基板部分の反りは 30 μ m であることから、反りは配線パターンの存在によって発生することがわかる。また、配線パターンが異なる基板では反りの大きさ及び形状が異なることから、反りは配線パターン構成と密接な関係があると考えられる。しかし、配線パターン構成の適正化

例えばダミーパターン等による反りの低減対策は、配線導体の割合の増減で焼結収縮率が若干変化することから再設計することとなりコスト高になると同時に限界があると考えられる。

一方、反りの発生は配線導体材料とムライトセラミックスの収縮率の差が主原因であるとの考え方から、配線導体材料のタングステン粉末の粒径、導体膜厚を変化させて反りとの関係を調べた。その結果、粒径および膜厚は反り量が小さい適正範囲内にあることがわかった。同様に、焼結工程についても詳細に調べたところ、焼結時の炉内位置と反り量との間に関係があり、炉内中央部の方が反りが大きくなる傾向があることがわかった。そこで、基板の焼結状態が適正となる範囲内で、ピーク温度、雰囲気中の水素と水蒸気の比を変えた焼結実験を試みたが、より反り量が低減する条件は見い出せなかった。

以上の述べたように、反りはパターン設計、原材料や焼成工程から低減することが困難である。そこで、以下焼結を終えたムライトセラミック配線基板の反りを修正する方法を検討することとした。

(2) 反り修正

荷重焼成時の反り変化の観察： 反り修正の例として、アルミナ基板では荷重をかけて再焼成する方法がとられている。そこで、ムライトセラミック配線基板についても、荷重をかけて再焼成することで反りを修正する方法について検討することとした。再焼成温度としては、図 6.14 に示すムライトセラミックスの焼成収縮曲線から、急激な収縮が起こっている $1500^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 付近が適当と考えられる。すなわち、この温度付近では、焼結助剤の熔融にともなう液相生成によって急激な収縮が起こっていることから、ムライトセラミックスは軟化状態にあると考えられるからである。

このような荷重再焼成では、荷重とピーク温度がパラメータとなる。そこで、初めにムライトセラミック白板を用いて、荷重及び加熱温度と反り量の変化について測定した。測定は、昇温状態にあるサンプルを石英製視窓から写真撮影することで、反り変化を調べた。結果を図 6.15 に示す。荷重 0 では、第 1 回目の焼結温度以上の温度まで再焼成しても反りは変化しない。荷重が $4\text{g}/\text{cm}^2$ では 1550°C から反り量は低減をするが、 1650°C に達しても反りは 0 とならないことがわかる。一方、荷重が $10\text{g}/\text{cm}^2$ では、 1450°C から反り量は低減し始め、 1570°C 以上で反りは 0 となる。なお、再焼成温度が 1600°C 以上になると、荷重により基板への異物付着が起こり易くなるので、再焼成温度としては 1600°C 以下が適切と考えられ、このときの荷重としては $4\text{g}/\text{cm}^2$ 以上必要である。

再焼成条件と反り修正： 上記の結果をもとに、ムライトセラミック配線基板の反り量の目標を $20\mu\text{m}$ 以下として、再焼成時の温度と荷重について適正条件の検討を行なった。結果を図 6.16、図 6.17 に示す。図 6.16 から、 $25\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重をかけた場合 $1530^{\circ}\text{C}\sim 1570^{\circ}\text{C}$ の再焼成温度で反りが $20\mu\text{m}$ 以下に出来ることがわかる。また、図 6.17 から、 1550°C で再焼成する場合には、 $7\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の荷重をかけることによって反りを $20\mu\text{m}$ 以下に出来ることがわかる。

(3) 再焼成による基板特性の変化

えば微構造、結晶相、抗折強度、収縮率変化についても調べる必要があるので以下検討を行った。

微構造、結晶相の変化：図 6.18 に反り修正前後の、ムライトセラミックスの微構造を示す。ムライト粒子の大きさおよび形状、気孔の大きさ等に変化は認められない。結晶相については、ムライトセラミックスのガラス相は SiO_2 成分が多いために、再焼成過程でクリストバライト結晶の析出が起こる可能性が高い。そこで再焼成温度とクリストバライト結晶析出の関係を調べた。なお、クリストバライト結晶析出はこれまでの検討から、冷却速度と関係が深いことから、冷却速度は $50^\circ\text{C}/\text{h}$ と $1200^\circ\text{C}/\text{h}$ とした。結果を図 6.19 に示す。図 6.19 から、 $1000^\circ\text{C} \sim 1530^\circ\text{C}$ の再焼成でクリストバライト結晶が析出することがわかる。また、 1530°C 以上で再焼成すれば徐冷してもクリストバライト結晶は析出ししない。したがって、再焼成温度としては、 1530°C 以上が適切であることがわかる。

抗折強度、収縮率変化：再焼成時のムライトセラミック配線基板の抗折強度および収縮率変化を図 6.20、図 6.21 に示す。再焼成条件は、ピーク温度： 1530°C および 1550°C 、保持時間： 1.5 時間、荷重： $15\text{g}/\text{cm}^2$ である。図 6.20 から、再焼成しても強度低下はないことがわかる。また図 6.21 に示すように、 1540°C の再焼成によっても焼結収縮率の変化はほとんど無いことがわかる。

(4) 荷重付加再焼成による反りの低減

これまでの検討結果から、反り修正のための再焼成条件として、ピーク温度はクリストバライト結晶析出に対するマージンから 1540°C 、保持時間： 1.5 時間、荷重： $15\text{g}/\text{cm}^2$ を設定した。この条件でムライトセラミック配線基板の反り修正を行なった時の反りの変化を図 6.22 に示す。図 6.22 から、反り修正によって反り量の平均が $23\mu\text{m}$ から $11\mu\text{m}$ へと大幅に改善されることがわかる。

6.3.4 結言

ムライトセラミック配線基板の反りの低減を目的に、荷重付加再焼成法について検討し、以下の結果を得た。

(1) 反りを低減するには、焼結を終了した基板に荷重をかけて再焼成する反り修正が効果的である。

(2) 反り修正の条件としては、温度： 1540°C 、保持時間： 1.5 時間、荷重： $15\text{g}/\text{cm}^2$ が適切で、この条件での反り修正によっても、クラックの発生、微構造の変化、クリストバライト結晶の析出、抗折強度の低下及び焼結収縮率の変化は無い。

なお、ここで述べたムライトセラミック配線基板の反り修正時の反り量としては $20\mu\text{m}$ 程度である。より小さな反り量が要求された場合には、セラミック配線基板の研削・研磨等が必要になってくるものと考えられる。

表 6.1 グリーンシートの配合組成

原料		化学式	組成 (wt%)	平均粒径 (μm)	配合量 (g)
セラミック粉末	ムライト	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdots 75.96$ $\text{SiO}_2 \cdots 23.76$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdots 0.09$ $\text{Na}_2\text{O} \cdots 0.17$	2.7	72.0
	α -石英	$\alpha\text{-SiO}_2$	$\text{SiO}_2 \cdots 99.6$	1.5	25.27
	アルミナ	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdots 99.84$	0.8	1.95
	炭酸マグネシウム	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgO} \cdots 42.49$ $\text{CaO} \cdots 0.31$ 灼熱減量:52%	3.2	1.78
シート作製用	PVB ポリビニルブチラル	$-\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3-$ (バインダ樹脂)			6.4
	B.P.B.G ブチルブタジール ブチルグリコレート	$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (可塑剤)			2.0

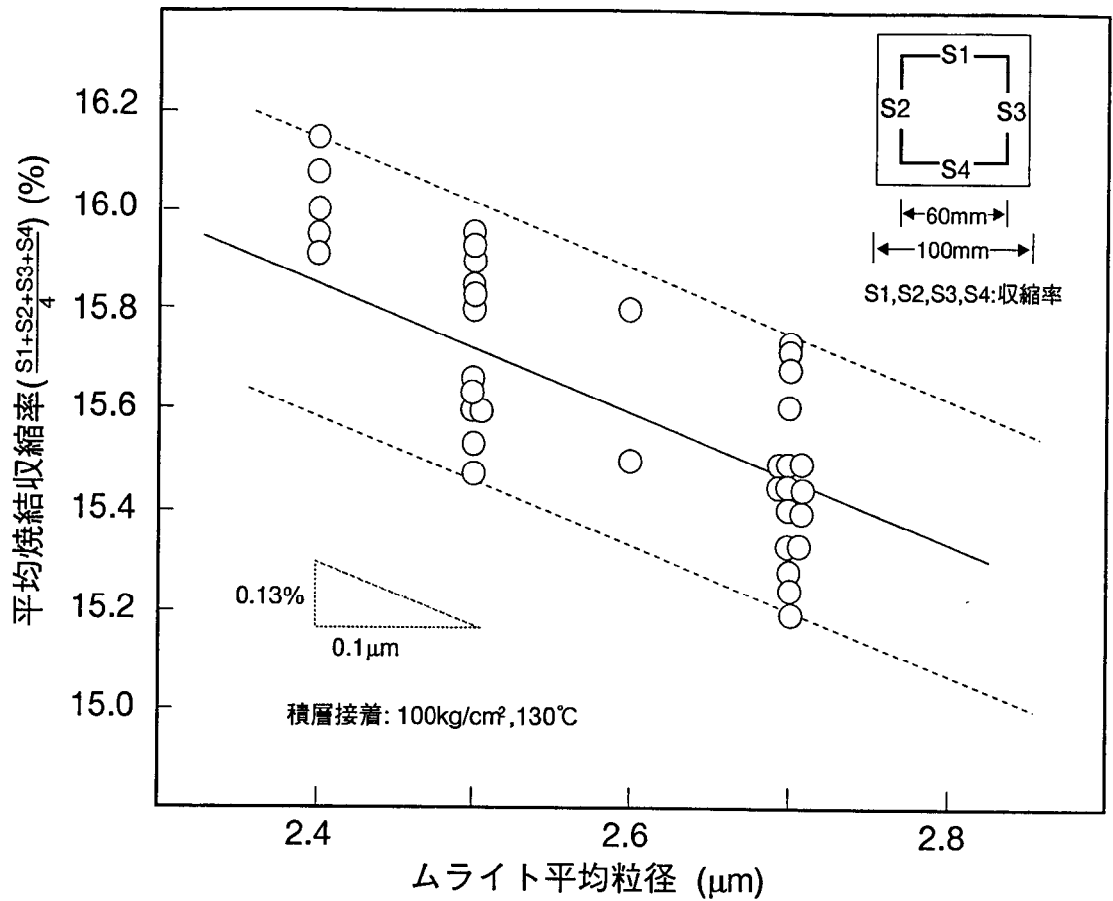


図 6.1 ムライト粉末の平均粒径と基板の焼結収縮率の関係

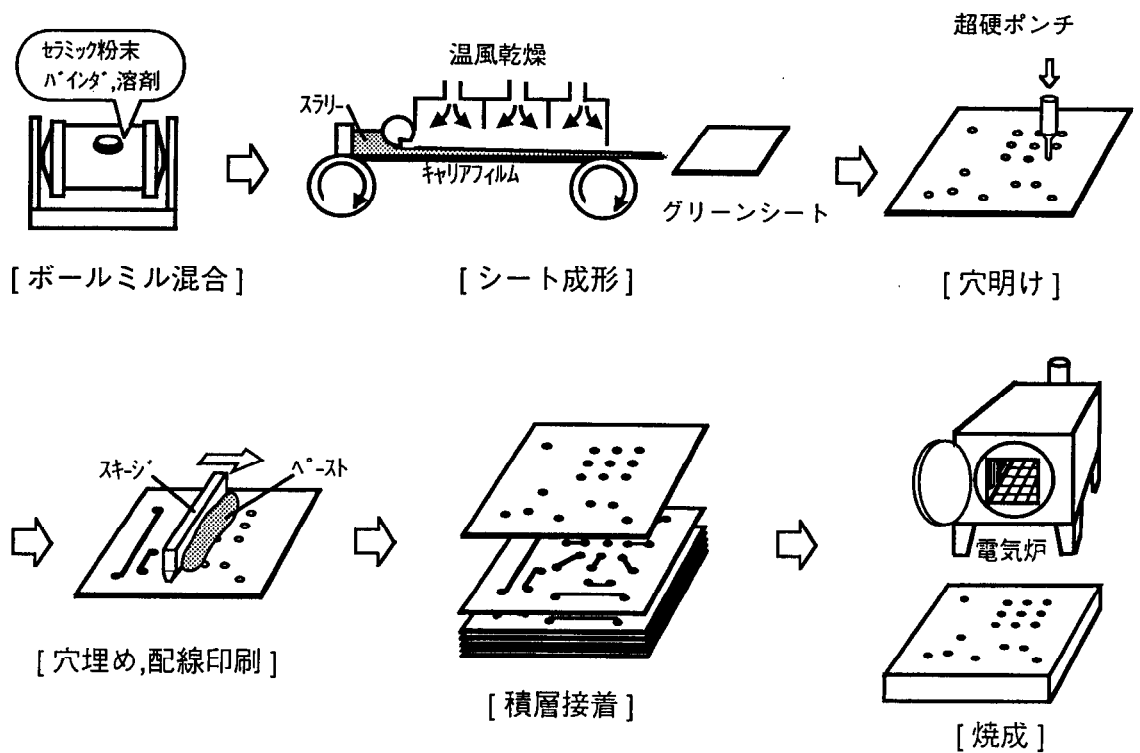


図 6.2 セラミック多層配線基板の製造プロセス

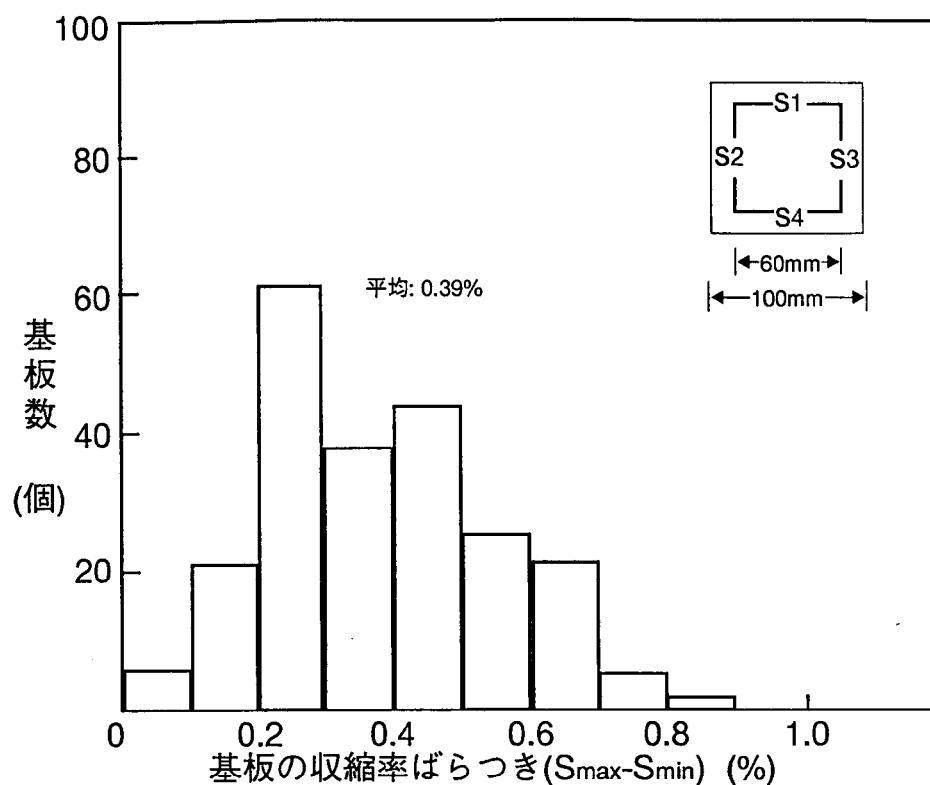


図 6.3 ムライトセラミック配線基板の焼結収縮率ばらつき

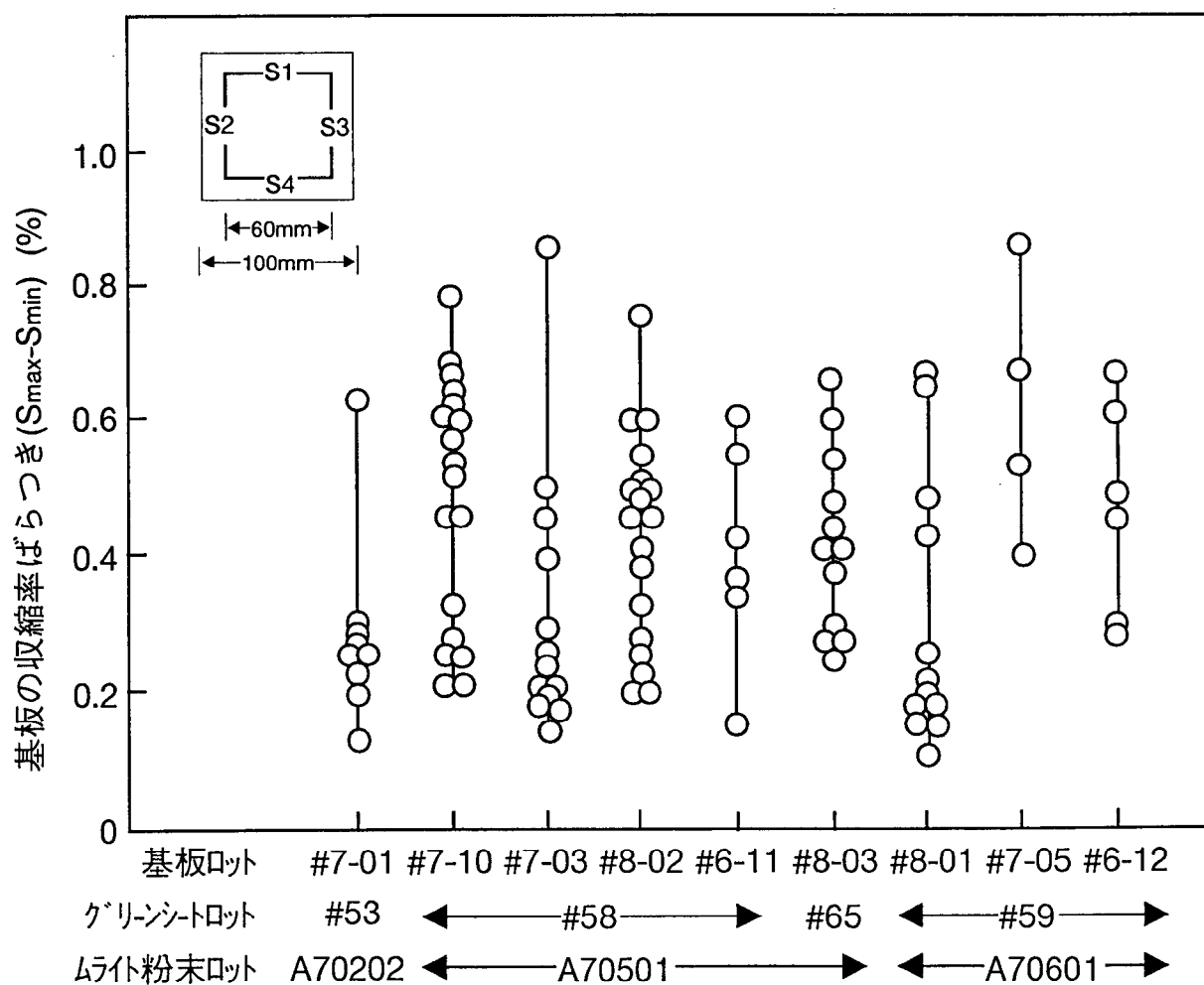


図 6.4 ムライト粉末及びグリーンシートロットと焼結収縮率ばらつき

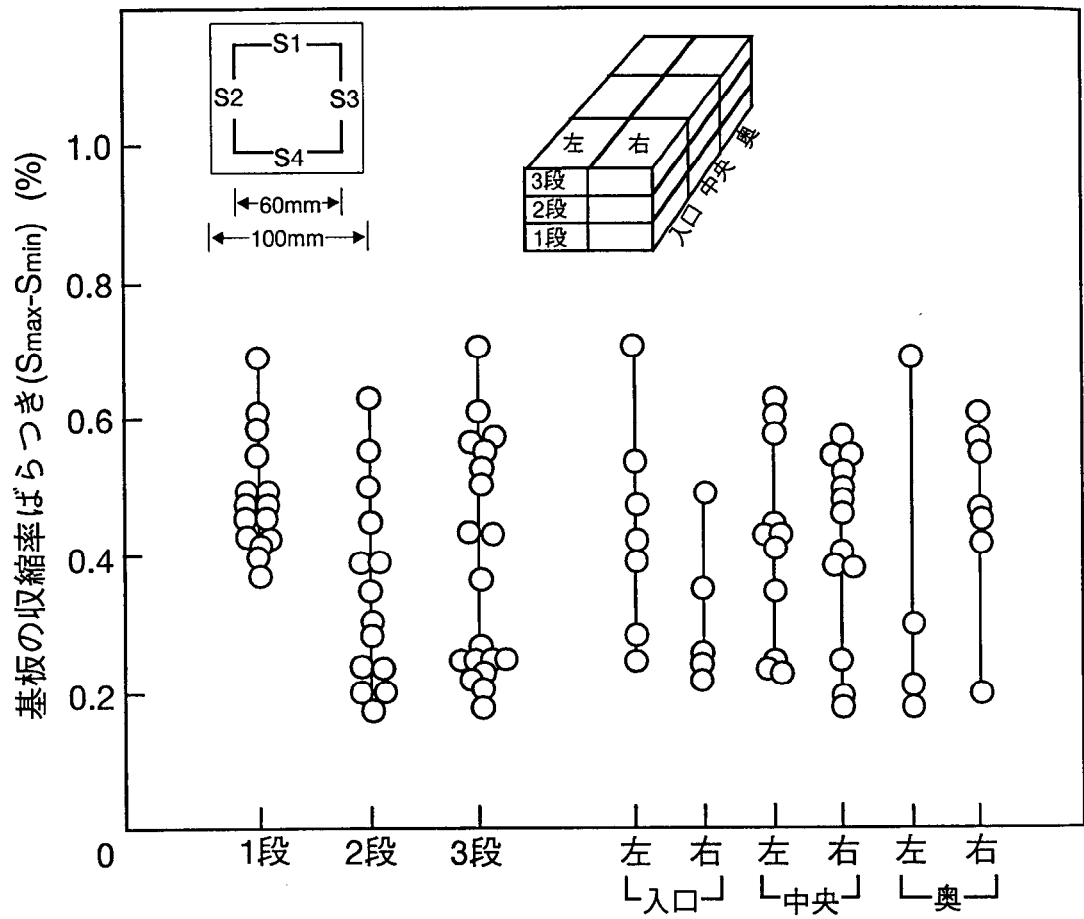


図 6.5 焼結時炉内位置と焼結収縮率ばらつき

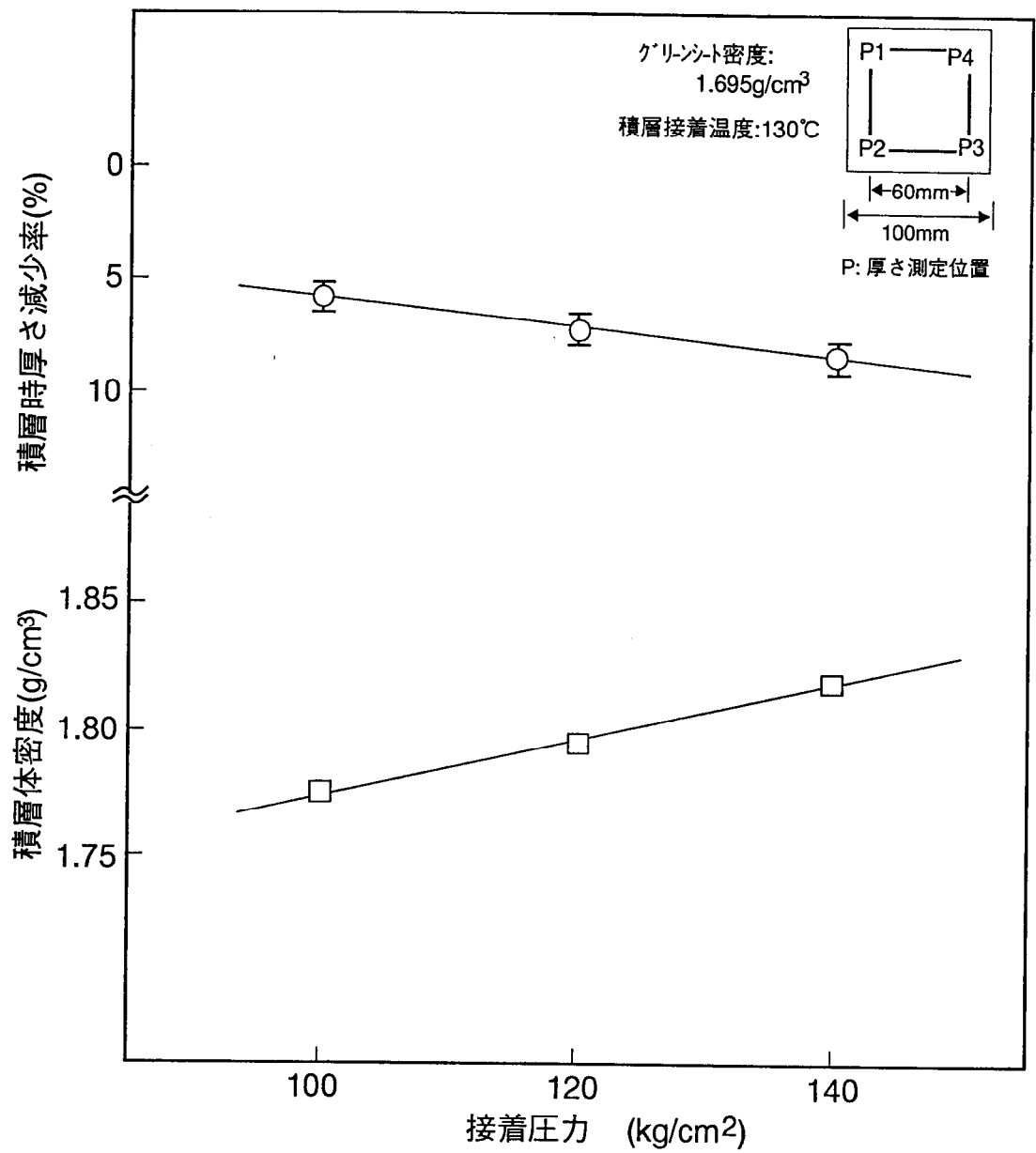


図 6.6 積層圧着時の厚さ変化および密度変化

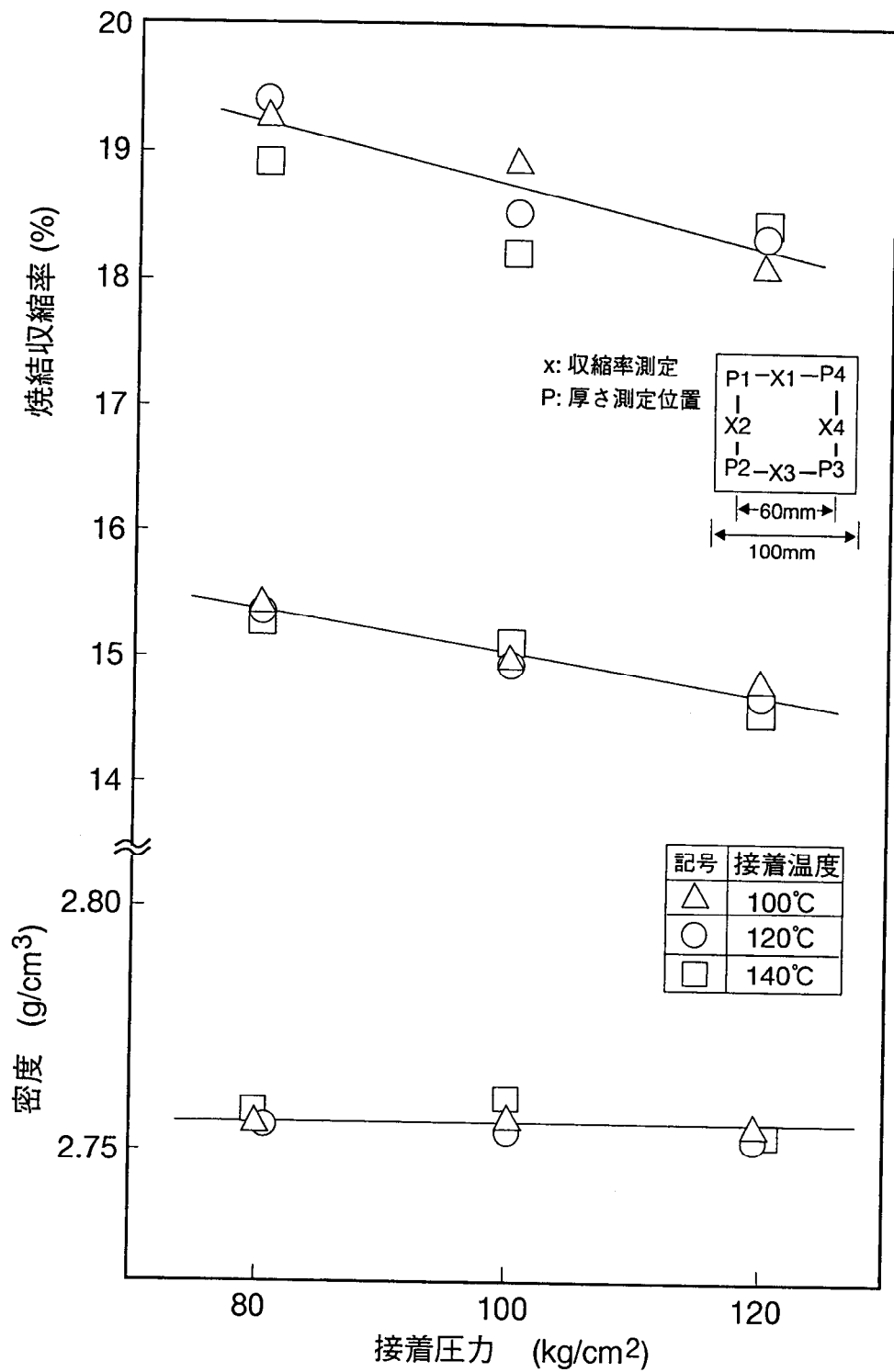


図 6.7 積層圧着体の平面及び厚さ方向の収縮率および焼結体密度

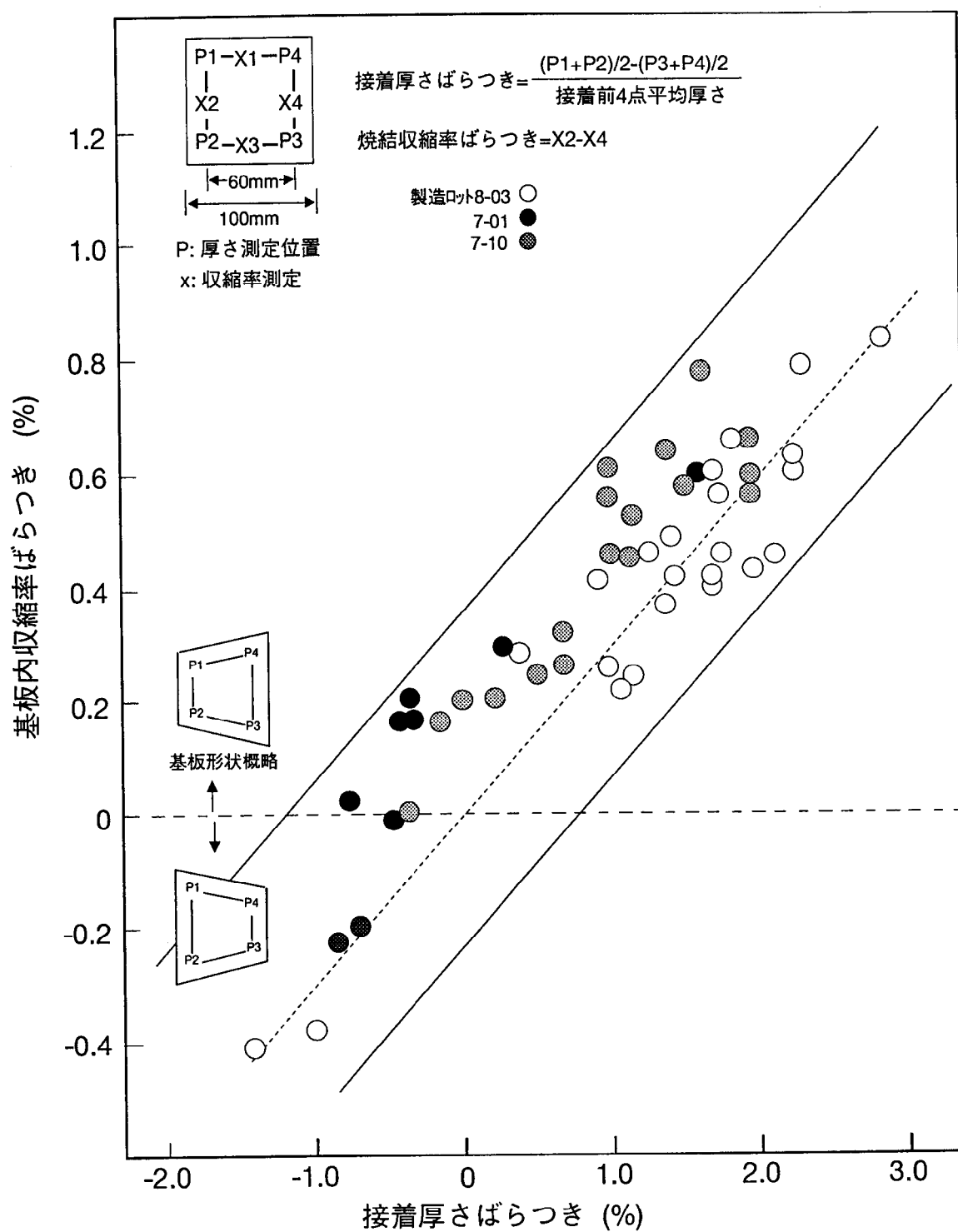


図 6.8 積層圧着体厚さばらつきと焼結収縮率ばらつきの関係

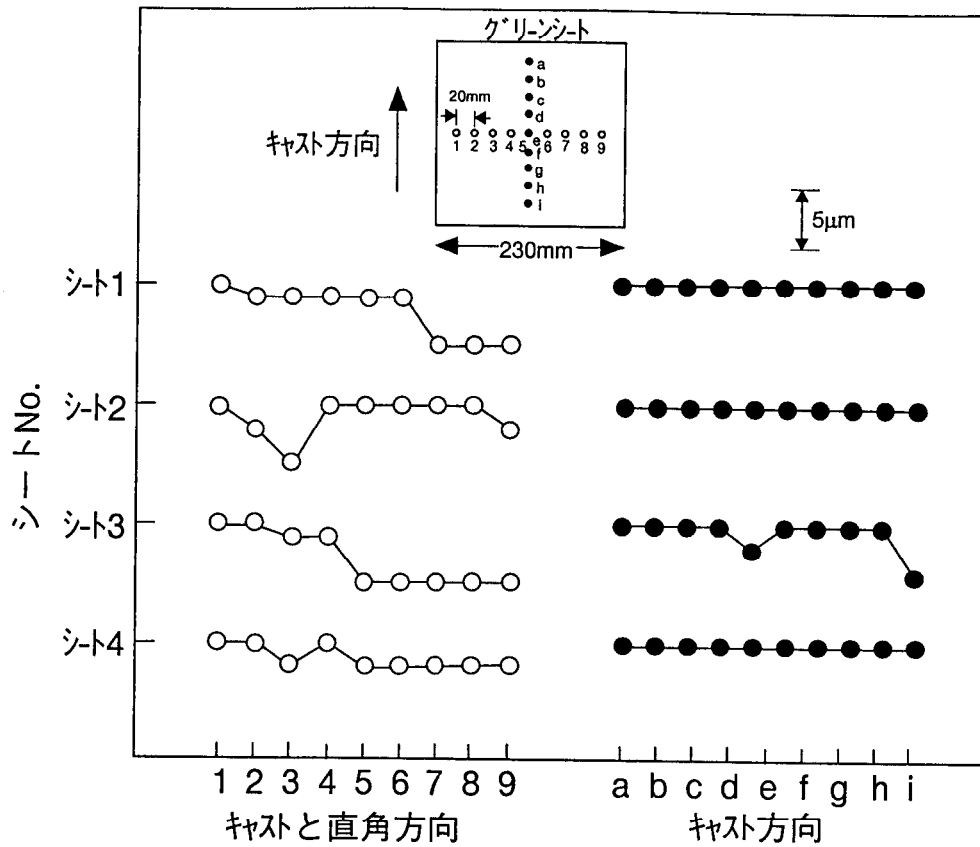


図 6.9 グリーンシートの厚さばらつき

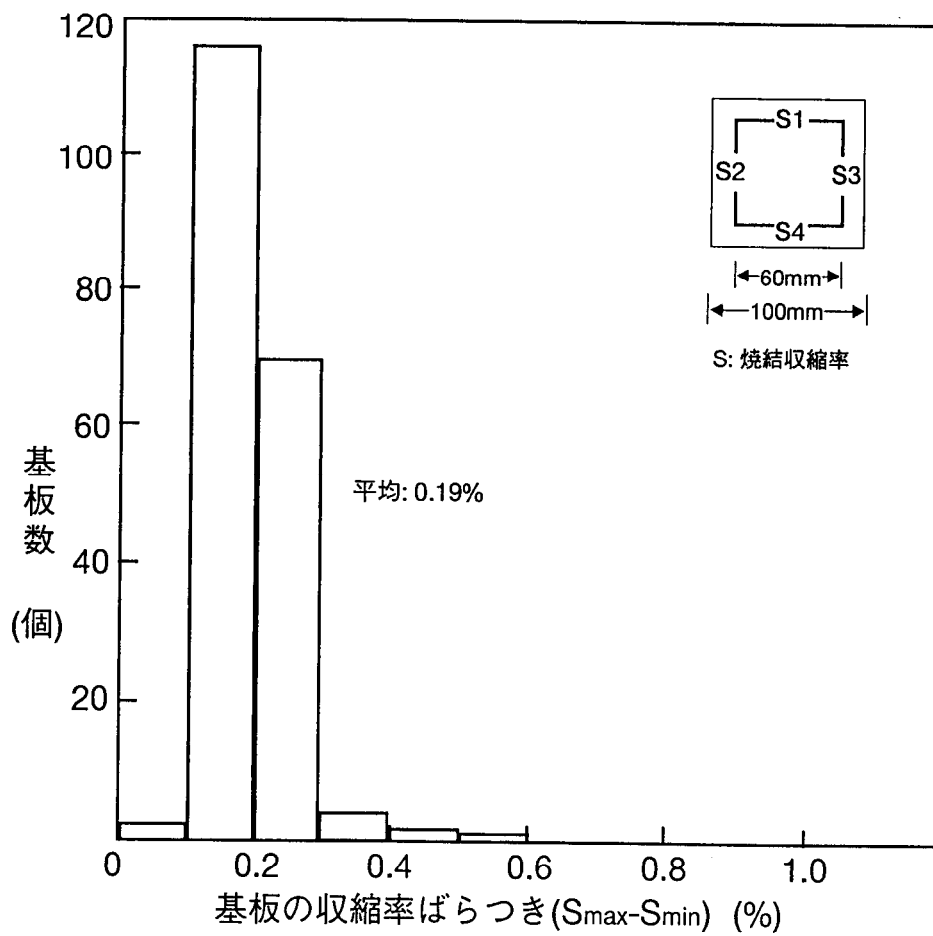


図 6.10 積層接着厚さばらつき低減時の焼結収縮率ばらつき

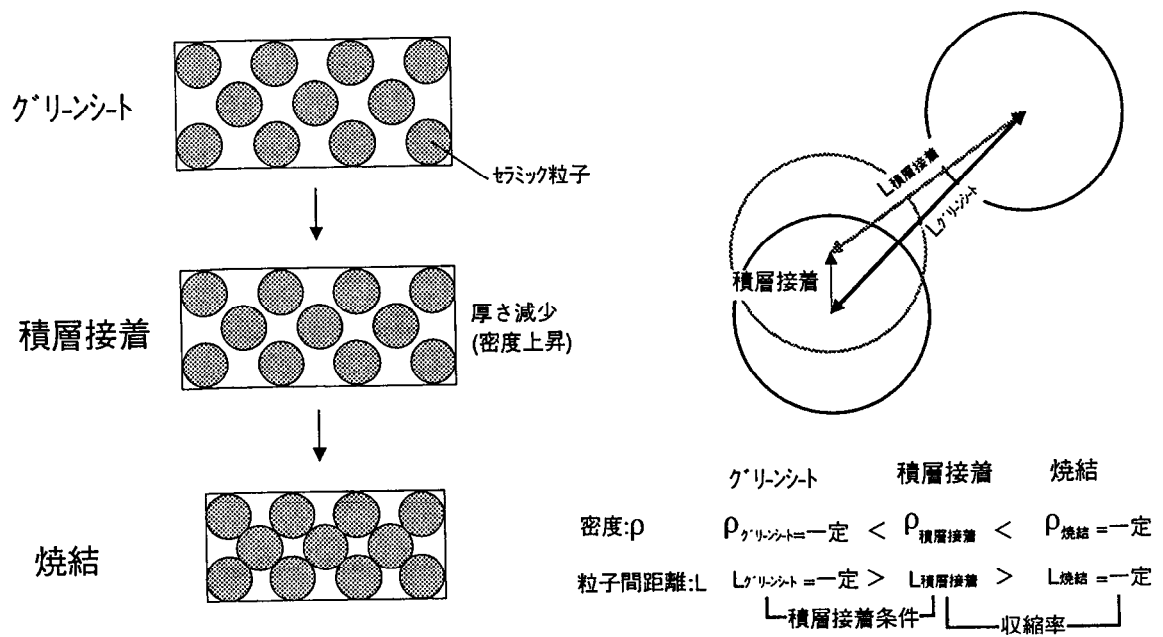


図 6.11 積層接着工程と焼結収縮率制御の関係

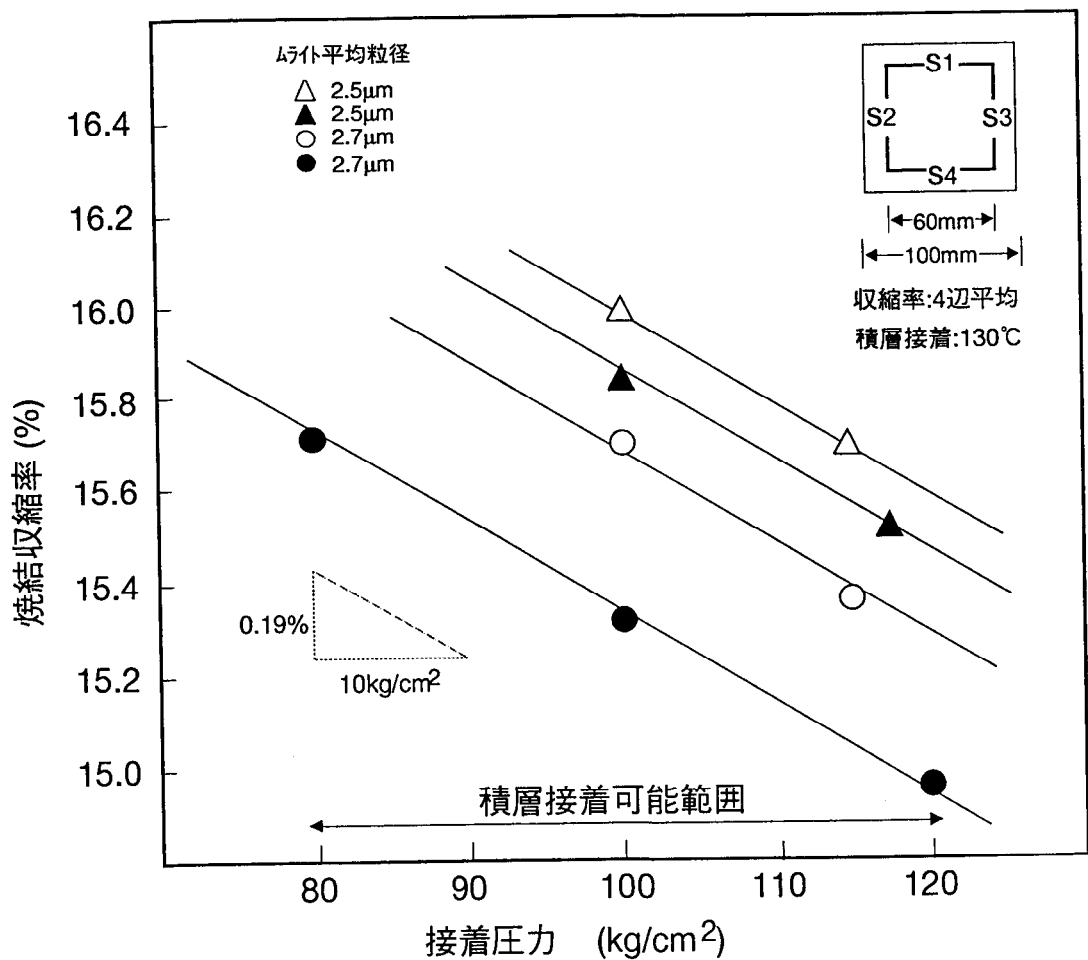
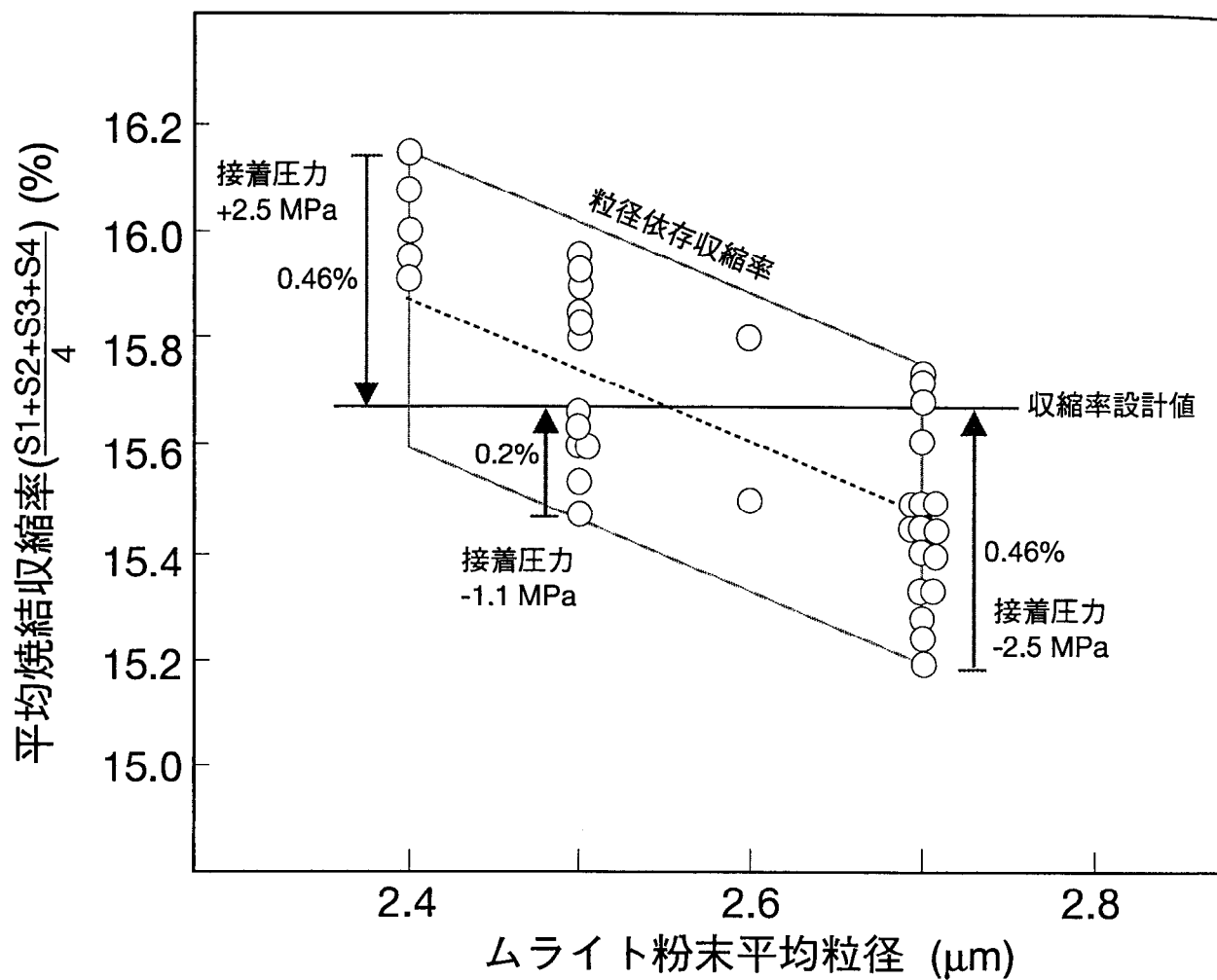


図 6.12 積層接着圧力と焼結収縮率の関係



参考図 グリーン密度調節による粒径依存収縮率ばらつきの制御

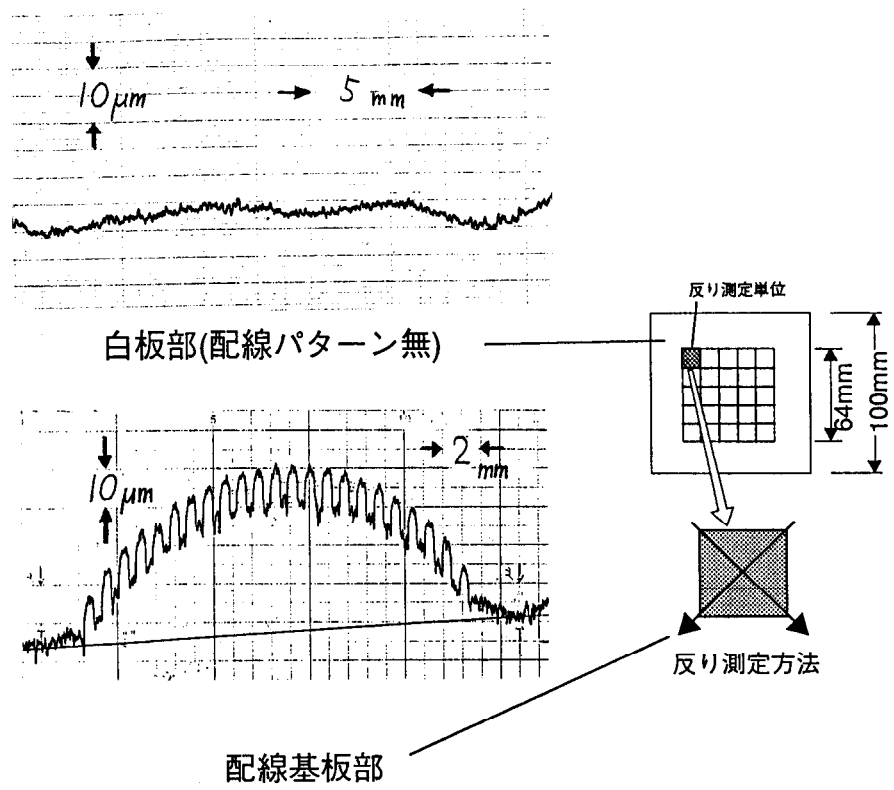


図 6.13 ムライトセラミック配線板の反りの形状

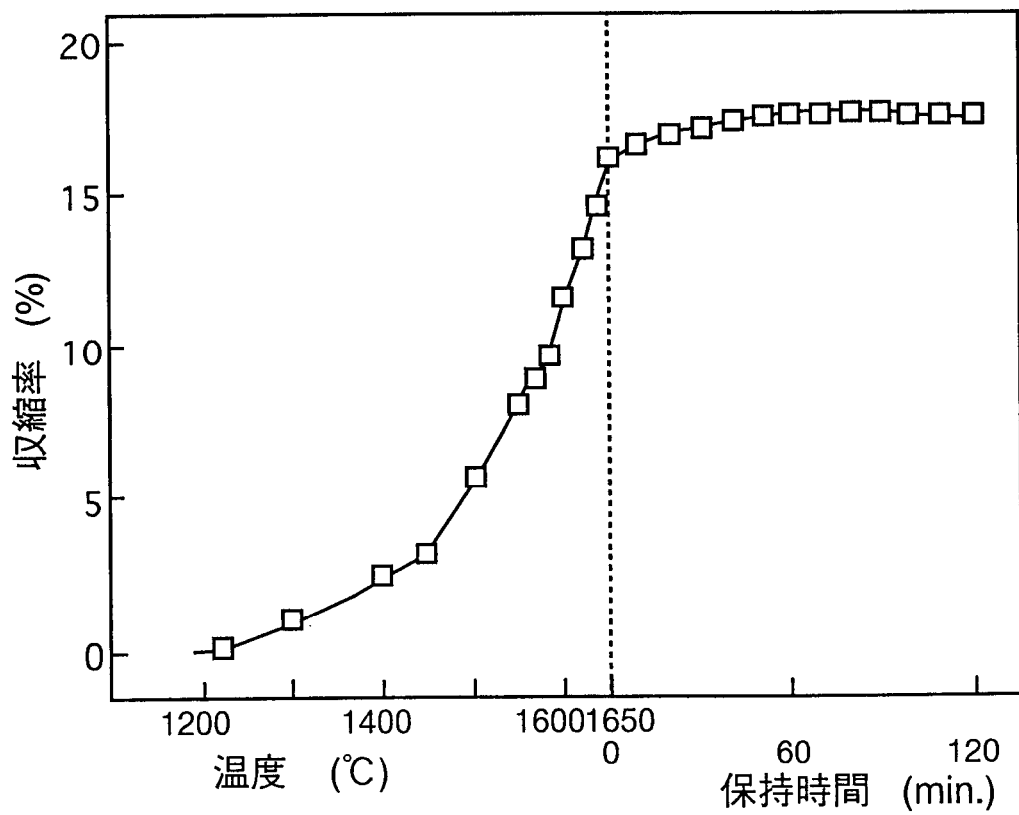


図 6.14 ムライトセラミック配線基板焼成収縮曲線(1650°C,120分保持)

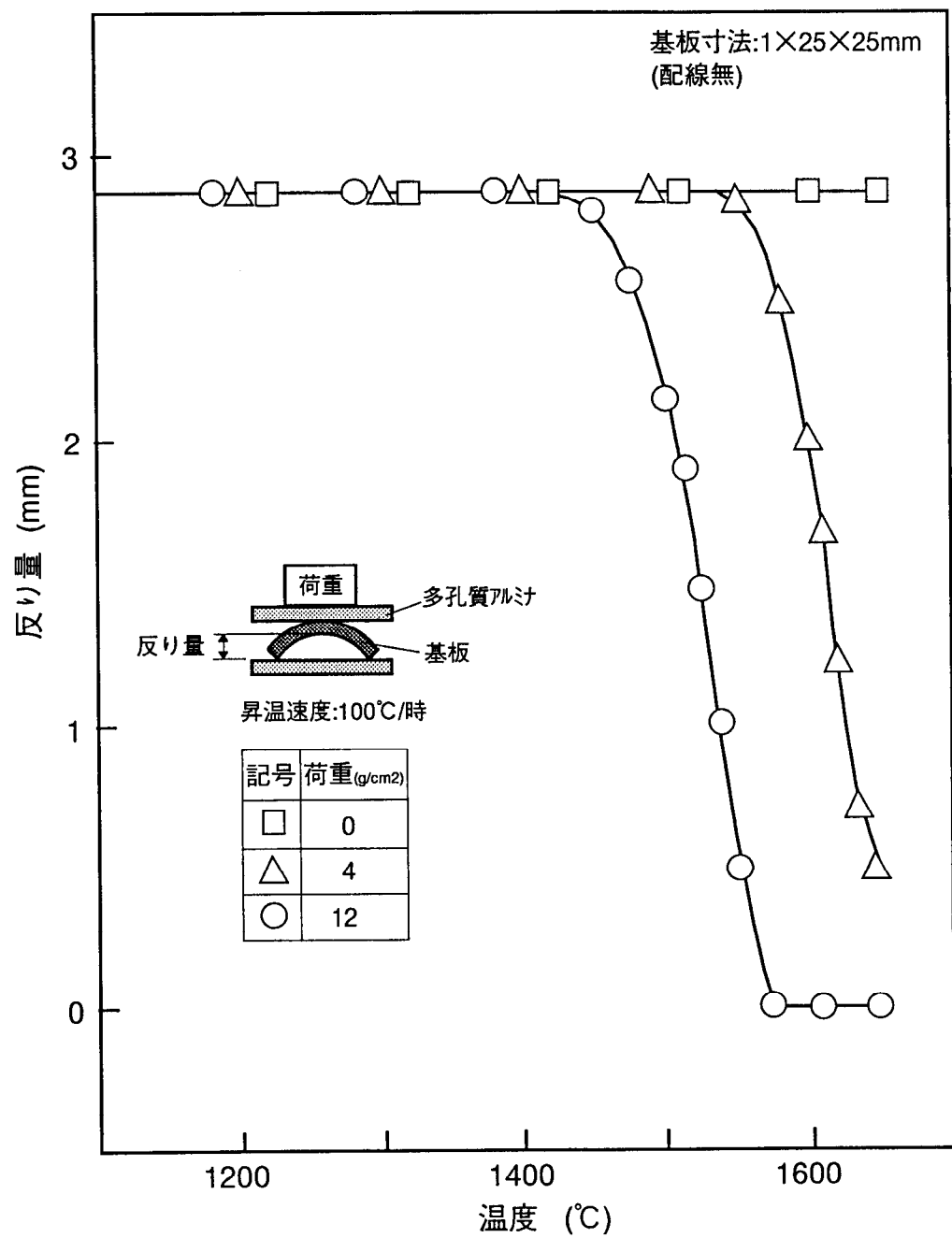


図 6.15 荷重付加再焼成時の反り量の変化

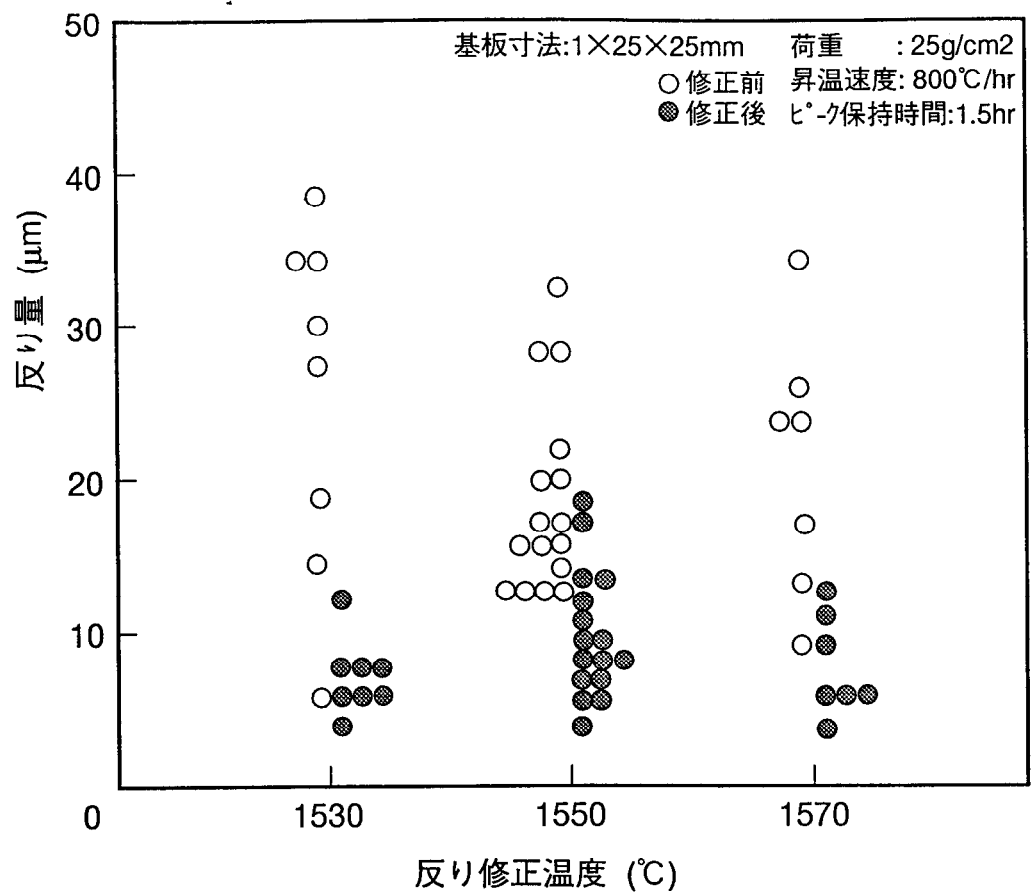


図 6.16 再焼成温度と反り量の変化

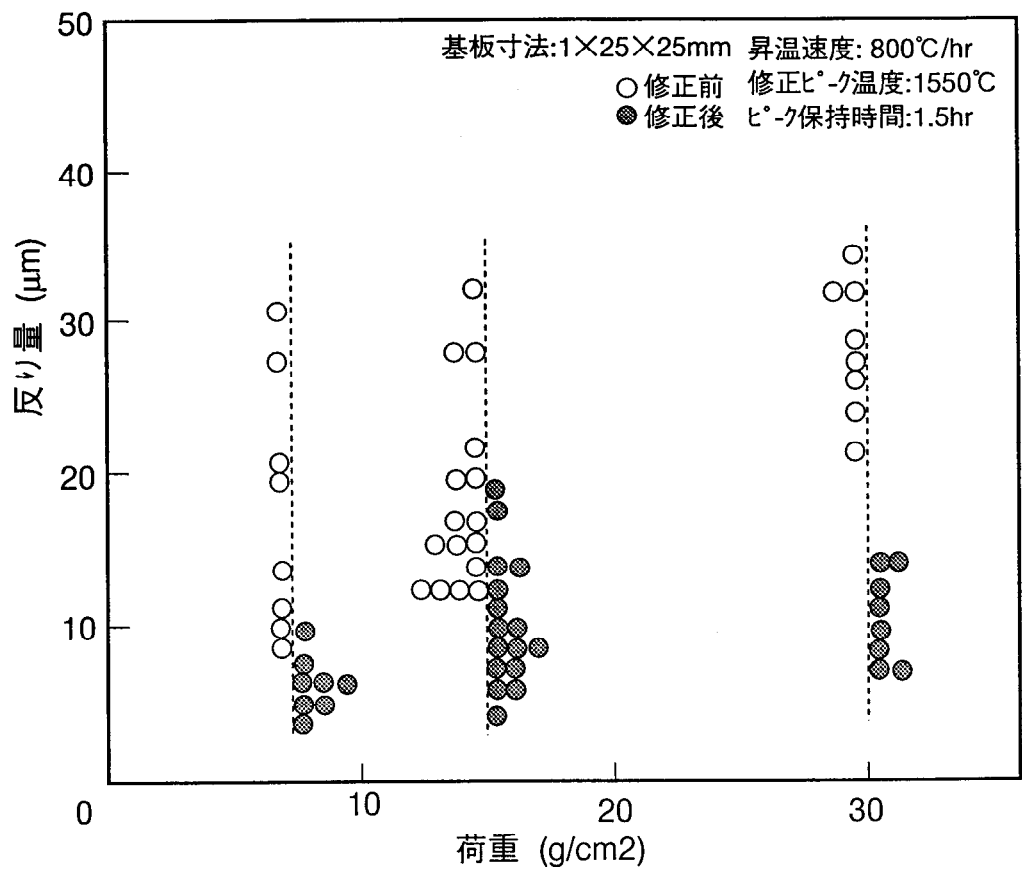


図 6.17 再焼成時の荷重と反り量の変化

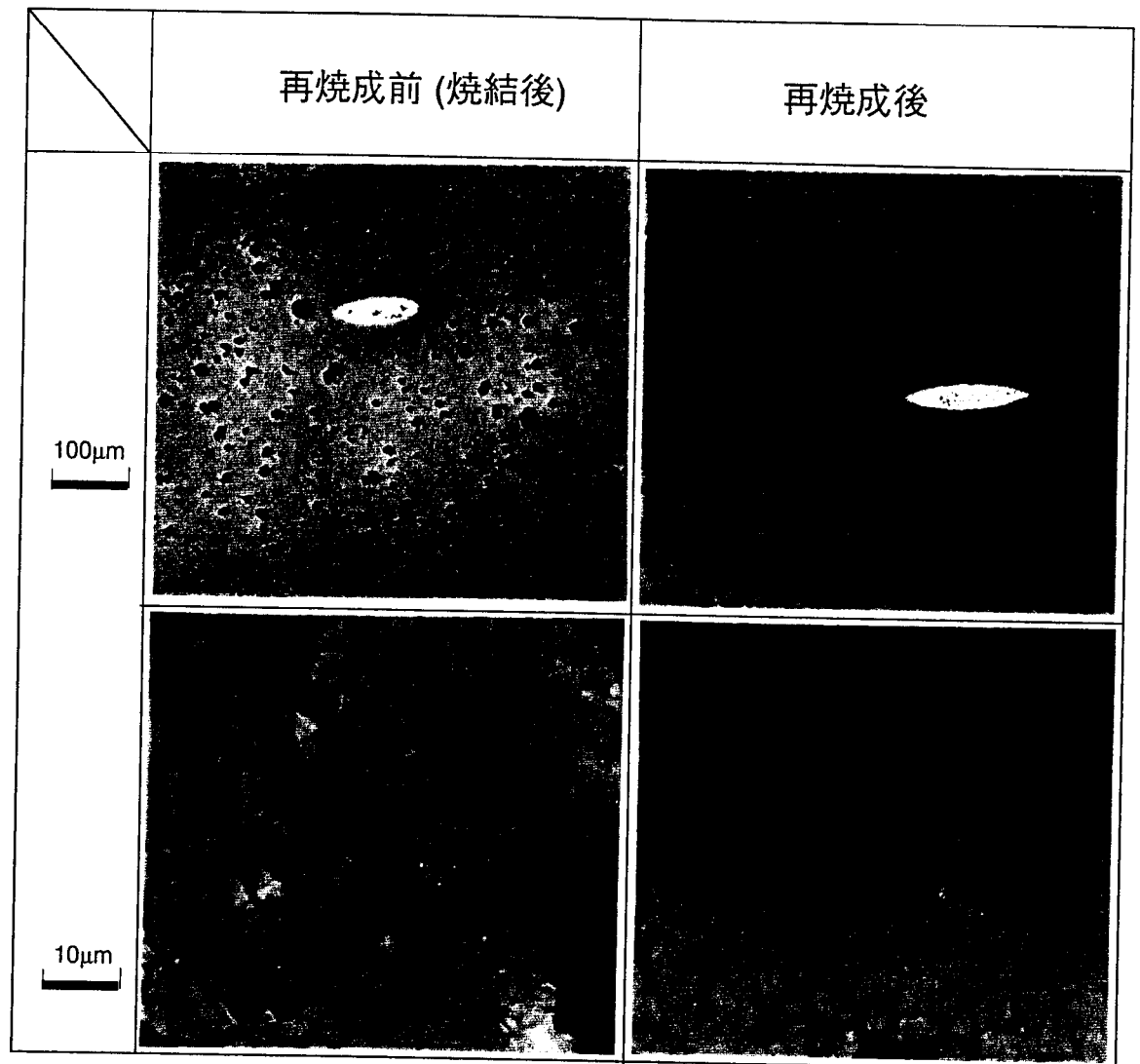


図 6.18 再焼成時の微構造の変化(再焼成:1540℃,1.5hr)

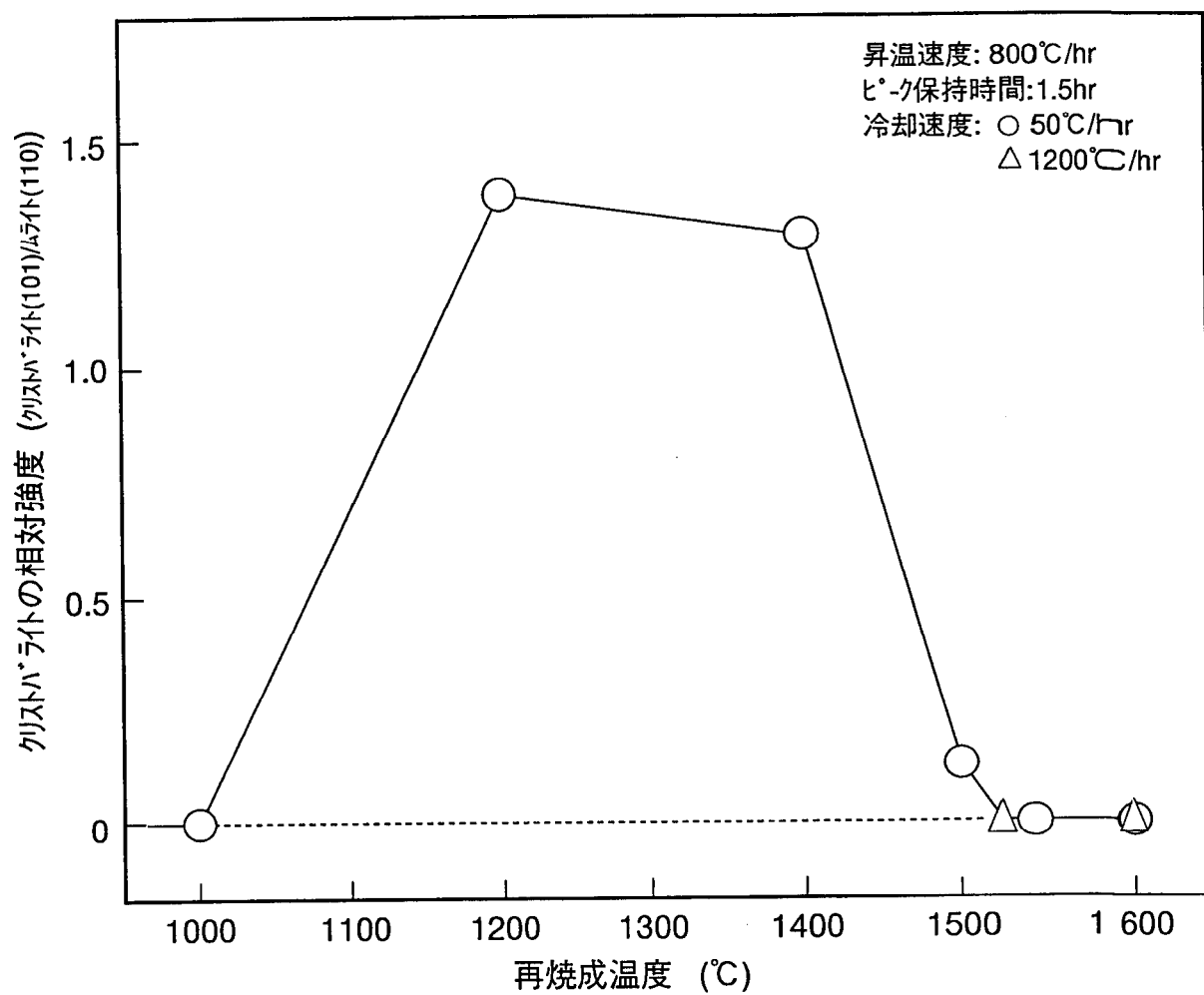


図 6.19 再焼成温度とクリストバライト結晶析出の関係

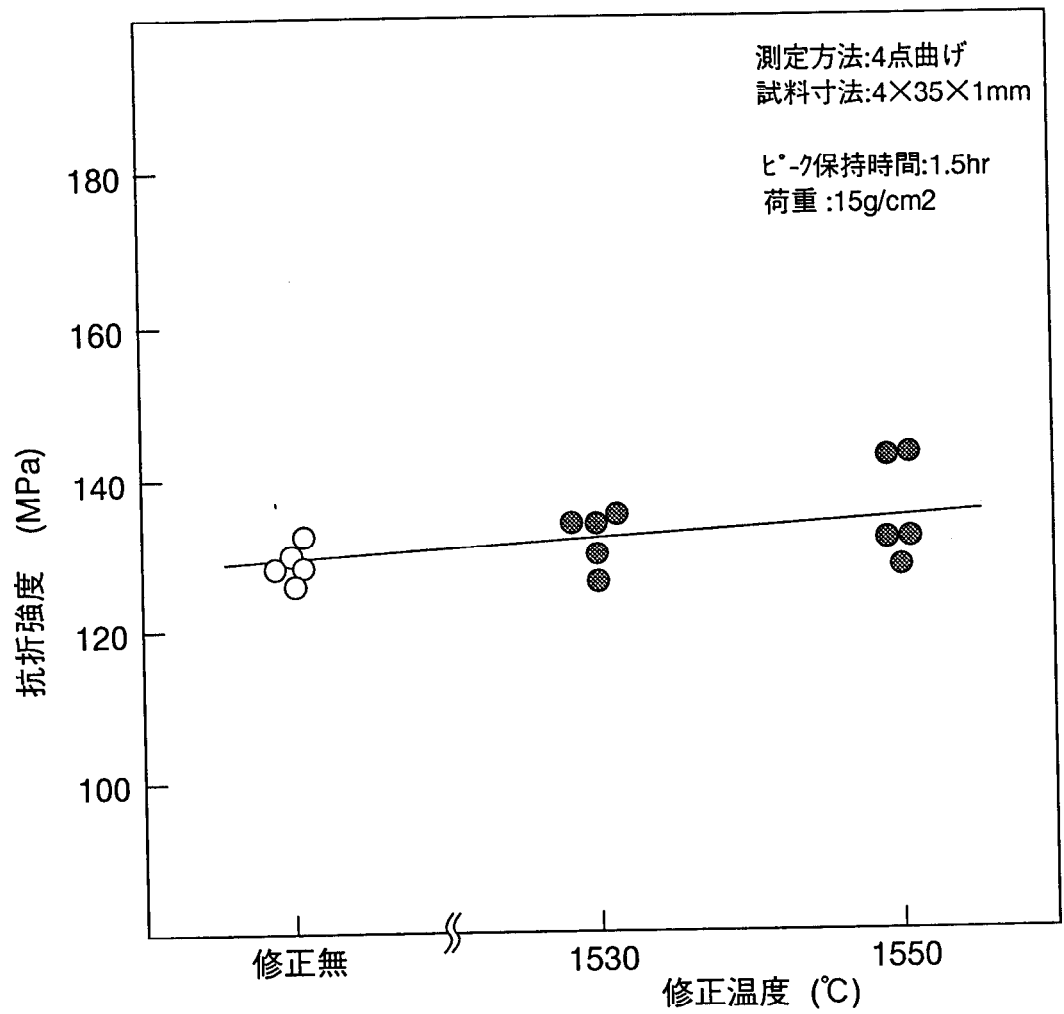


図 6.20 再焼成時の抗折強度の変化

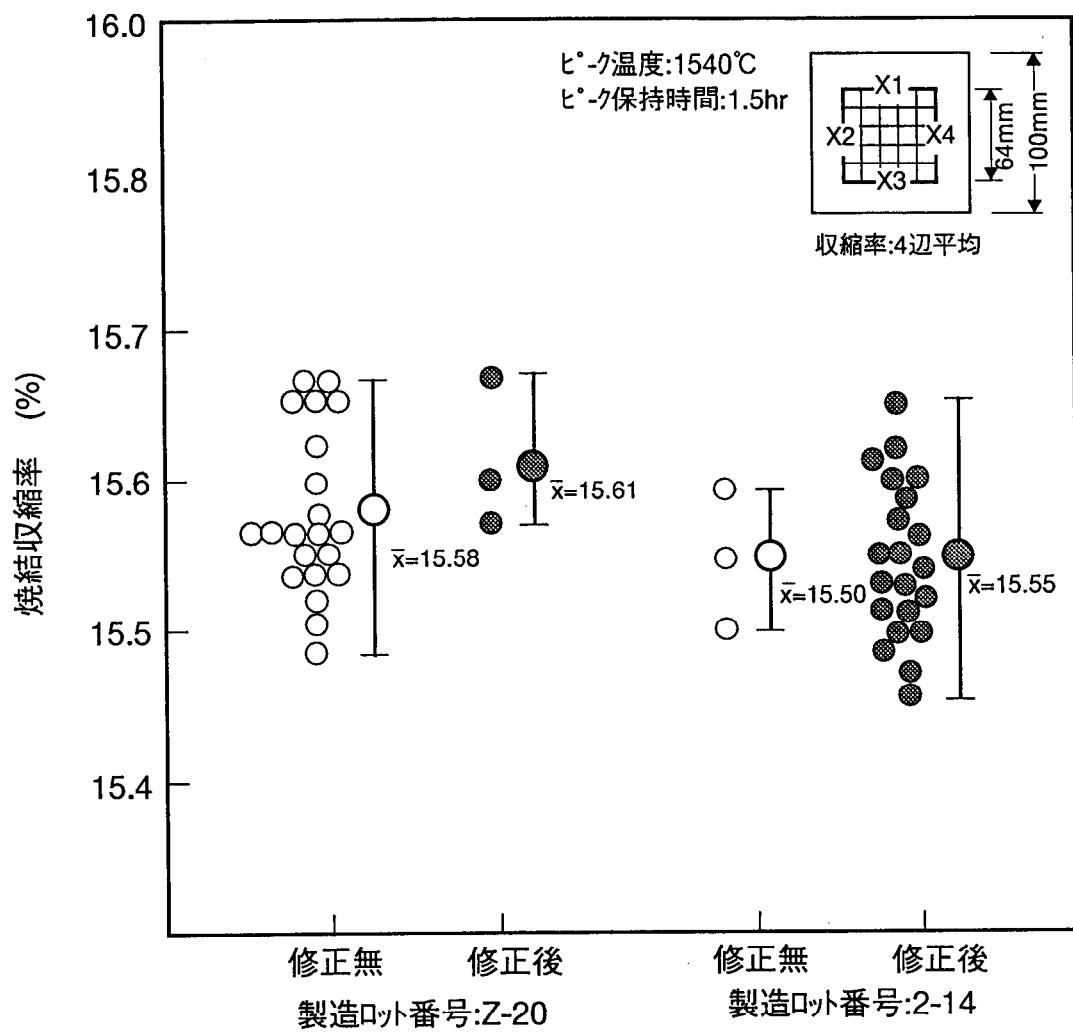


図 6.21 再焼成時の焼結収縮率の変化

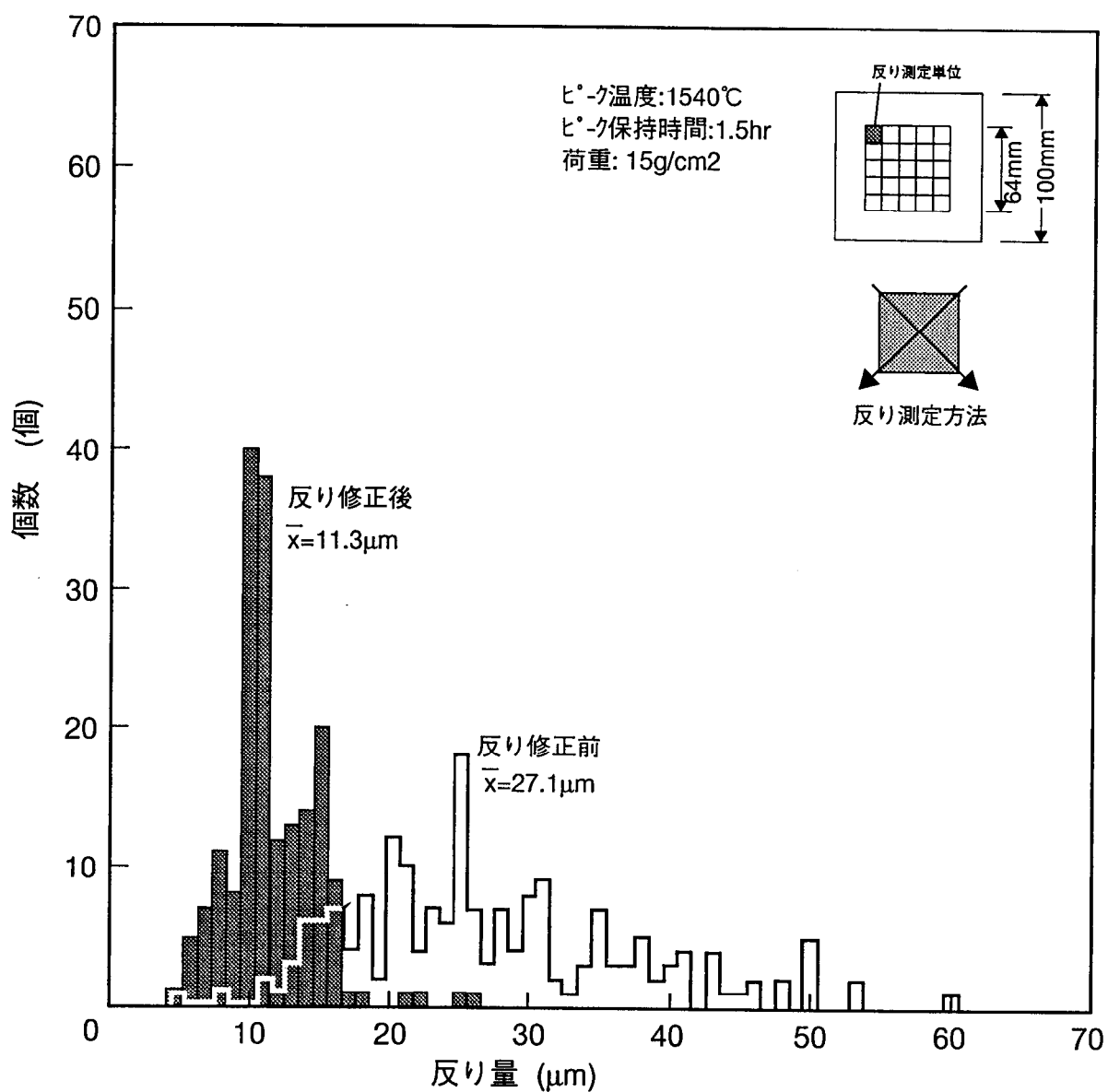


図 6.22 反り修正によるムライトセラミック配線基板の反り低減

第7章 総括

本論文は、LSI の高密度搭載によるコンピュータの性能向上を目的としたセラミック配線基板について、アルミナ配線基板と同様のプロセスで作製可能な、低比誘電率かつ LSI チップと適合した熱膨張率を有したムライトセラミック配線基板の開発と、高性能・高集積化され接続端子密度が高い LSI を搭載するために必要となる高寸法精度化について検討した。

第1章「緒言」では、セラミック基板がコンピュータ用の配線基板として使用されてきた経緯を概観し、セラミック配線基板を高速演算用コンピュータに使用するための要求課題が、低比誘電率と Si と同等の熱膨張係数を有するセラミック基板材料の開発、及びセラミック配線基板の高寸法精度化であることを概説し、本研究の意義と目的について述べた。

第2章「ムライト系材料の選択と高寸法精度化の検討方法」では、セラミックス本来の物性である比誘電率、熱膨張係数、抗折強度等の項目、及びアルミナと同等の製造プロセスという観点から、目的とするセラミック基板材料としてムライトと焼結助剤からなるムライト系セラミックスが最適であると結論した。高寸法精度化に対しては、従来のセラミック粉末の粒度分布及び焼成プロセスの厳密な制御に加え、本研究では新規に焼成温度ばらつきの許容範囲内で同一の焼結収縮率を持つようにセラミック材料を最適化することが高寸法精度化につながることを示し、焼成プロセス中での焼成収縮挙動を明確にするための専用電気炉を設計製作した。この焼成時の温度ばらつきの程度は焼成時のムライトセラミック基板の温度分布のシミュレーションを行うことで約 20℃と推定し、また配線微細化に対してはセラミック配線基板をセラミックスと導体金属の複合体と考えた時に発生する応力の程度についてシミュレーションを行い、セラミックスと導体材料との熱膨張率差を小さくすること及びスルーホール径を小さくすることが応力低減に効果的であることを明らかにした。

第3章「焼成収縮率安定性に及ぼすセラミック組成の影響」では、焼結寸法の高精度化の観点から、ムライトセラミック組成の最適化の手法について述べた。すなわち、許容温度ばらつき範囲内で安定した収縮挙動及び微構造が達成出来るムライトセラミック組成を選定することが重要であるという観点から、種々のムライトセラミック材料組成について、焼成時の収縮挙動及び結晶粒子、粒界、気孔等セラミックスの微構造と焼成条件との関係を調べ、焼成挙動が安定しない材料組成は微構造も不安定であることを明確にした。このような焼成収縮挙動の安定性からムライトと焼結助剤の量比及び焼結助剤組成について適正範囲を絞り込み、ムライト粒子と Al_2O_3 - SiO_2 - MgO 系焼結助剤から成るムライトセラミック材料を開発した。

第4章「導体材料とセラミック材料との焼成収縮の整合」では、第3章で開発したムライトセラミック材料と同時焼結させて、高い寸法精度のセラミック配線基板を得るための配線導体材料の開発について述べた。セラミック配線基板の反り発生機構の解明から、配線導体材料に求める焼結特性として、導体材料の収縮率がセラミック材料のそれに近いだけでなく焼結収縮挙動もセラミック材料に近いこと、さらにはセラミック材料の焼結過程で発生する液相成分の配線導体側

への浸透も考慮することが必要であることを明らかにした。このような観点から、ムライトセラミック材料と同時焼結するための導体材料について、WとMo粉末単独及び焼結助剤添加時の焼成収縮挙動、ムライトセラミックスの焼成過程で発生する液相との濡れ性について検討し、ムライトセラミック材料と焼成収縮が整合しかつ収縮率の制御性が良い導体材料として、Wと Al_2O_3 - SiO_2 -MgO系焼結助剤から成るW導体材料を開発した。

第5章「ムライトセラミック配線基板の焼成条件の最適化」では、焼成条件とムライトセラミック配線基板の諸特性及び微構造の関係について述べた。第3章で決定したムライトセラミックスのガラス相は SiO_2 割合が90wt%と高いため焼成プロセスでガラス相からクリストバライト結晶が析出し易いが、焼成プロセスの冷却速度を $200^\circ\text{C}/\text{時}$ 以上とする及び再加熱プロセスでの温度範囲を 1050°C 以下あるいは 1525°C 以上とすることで析出が抑制できることを明らかにした。また、ムライトセラミック配線基板の寸法精度及び微構造と焼成条件との関係を調べ、焼成温度が $\pm 10^\circ\text{C}$ 変動しても目標とする高寸法精度なムライトセラミック配線基板が得られることを確認した。

第6章「セラミック粉末粒度に依存した収縮率変動の制御」では、焼成収縮率はセラミック粉末の粒度に依存するため、粒度管理が徹底できれば焼結収縮率の管理が可能になると考えられるが、現在の粉末製造技術ではこれを達成出来ないことを示し、焼結前（積層体）密度を調整することによって焼結収縮率の微調節が可能となり、平均粒径として $0.3\mu\text{m}$ のばらつきを持つムライトセラミック粉末に対しても寸法精度が $\pm 0.4\%$ 以内の高寸法精度なムライトセラミック配線基板が得られることを明らかにした。また高寸法精度化における平坦性についても、荷重再焼成で平坦性を向上できることを明らかにした。

以上は、各章に関するまとめである。総合的な結論を述べるならば、焼結温度に対して焼結収縮挙動及び微構造が安定したムライトセラミック組成の開発と、そのムライトセラミック材料と焼結収縮挙動が整合したW系配線導体材料を開発をすることでムライトセラミック配線基板を開発するとともに、粉末粒度に依存した収縮率変動を制御する手法について検討し、高寸法精度なムライトセラミック配線基板の製造を可能とすることができた。さらに、この結果を基に、セラミック配線基板の高寸法精度化の一般的手法を明らかにした。

本研究で開発したムライトセラミック配線基板の特性を表7.1に纏める。

ムライトセラミック配線基板は、導体材料にWを使用しており、ムライトセラミックスと導体材料の熱膨張係数が近似していることから高密度配線が可能となると同時に、ムライトセラミック配線基板とLSIチップの熱膨張率が近いことから、熱膨張率差に基づいて発生する応力が小さくなるため接続信頼性に優れる。このようなムライトセラミック配線基板が開発できたことで、高速演算が可能な汎用コンピュータ：M-880シリーズ、スーパーコンピュータ：S-3800シリーズを開発することができた。¹⁻⁵⁾これらに搭載したムライトセラミック配線基板を用いた実装モジュールを図7.1に、ムライトセラミック配線基板の断面写真を図7.2に示す。

図 7.1 に示す実装モジュールは、ハードウェアでの実装遅延を低減するため、セラミック配線基板表面に LSI をフリップチップ接続でマルチチップ搭載して伝導水冷し、信号端子は基板裏面全面から取り出す構造である。すなわち、LSI チップを Si と熱膨張係数が同等の小型ムライトセラミック配線基板にフリップチップ実装し、AlN 製キャップをはんだ封止している。この小型セラミック・パッケージ(MCC:Micro Carrier for LSI Chip))をはんだバンプによって大型のムライトセラミック配線基板に実装する。MCC の上部には AlN 製のマイクロフィンが載る。モジュールは He ガスを封入してから AlN 製セラミックキャップをはんだ封止する。AlN 製セラミックキャップの底面にはマイクロフィンと噛み合うような切り込みがある。最上部は水冷ジャケットで、グリースを介してセラミックキャップに取り付けてある。

図 7.2 に示すムライトセラミック配線基板は、セラミック材料を Si の熱膨張係数(α ; $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)と同等のムライト系セラミックス(α ; $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)をまた導体材料には W(タングステン)を用い、グリーンシート法で作製する。モジュール基板の寸法は $106 \times 106 \times 7 \text{ mm}$ 、配線幅は $100 \mu\text{m}$ 、配線の格子ピッチは 0.45 mm 、配線基板の層数は表裏 2 層、信号 11 層、ピン・ピッチ整合用 11 層、電源・接地 13 層の合計 44 層である。

コンピュータ用のセラミック配線基板にとって今後の課題として、さらなるセラミック配線基板の低誘電率化及び配線微細化、高速 LSI として GaAs チップの搭載などがあげられる。このような要求を満たすセラミック材料及び導体材料の開発においては、材料物性から材料系を選択すると同時に、本論文で述べたような高寸法精度化に対する材料組成の最適化が必須となると考えられ、本研究の成果は、将来のコンピュータ用のセラミック配線基板の開発に有効に利用されていくものと期待される。

表7.1 ムライトセラミック配線基板の特性

項 目	ムライトセラミック配線基板	目 標
比誘電率	5.8 (at 1MHz)	≤ 6 (at 1MHz)
熱膨張率	$3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	$3 \sim 5.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
抗折強度	170 MPa	≥ 150 MPa
寸法精度	$\leq \pm 0.4\%$	$\leq \pm 0.4\%$
配線抵抗	$\leq 0.5 \ \Omega/\text{cm}$	$\leq 0.5 \ \Omega/\text{cm}$

(LSIの熱膨張率： $3.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)

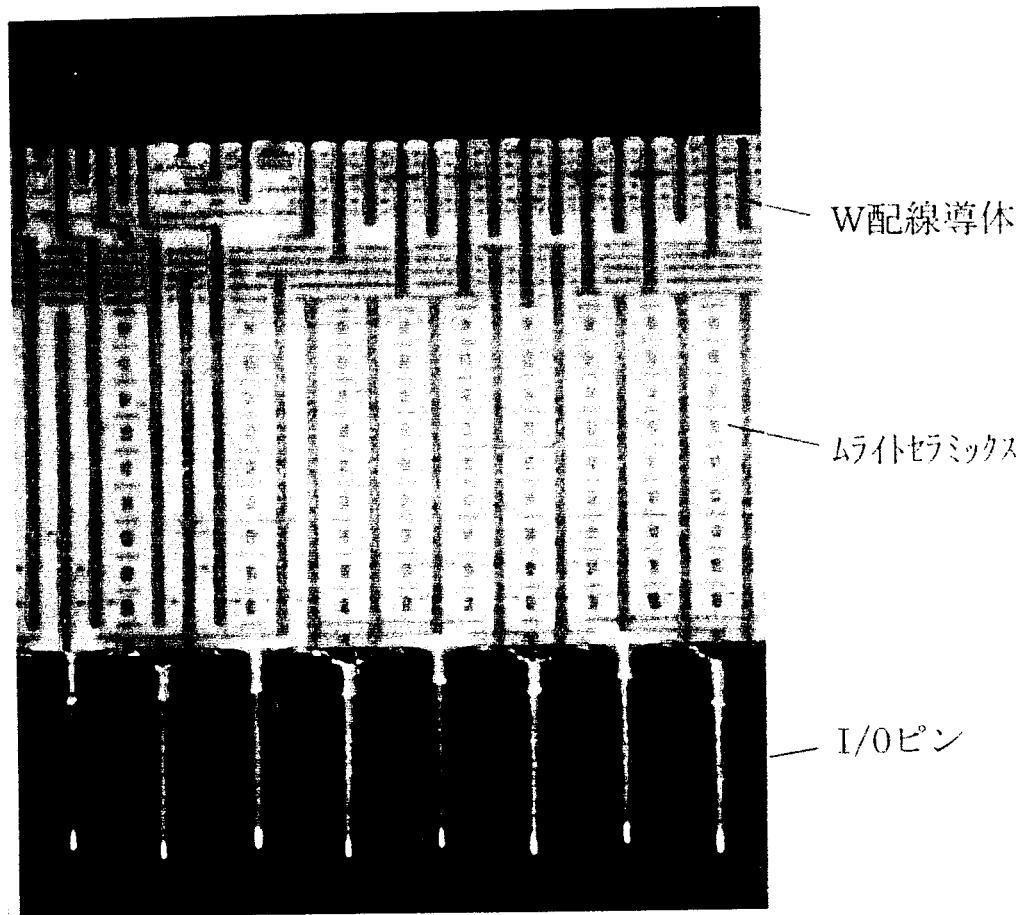
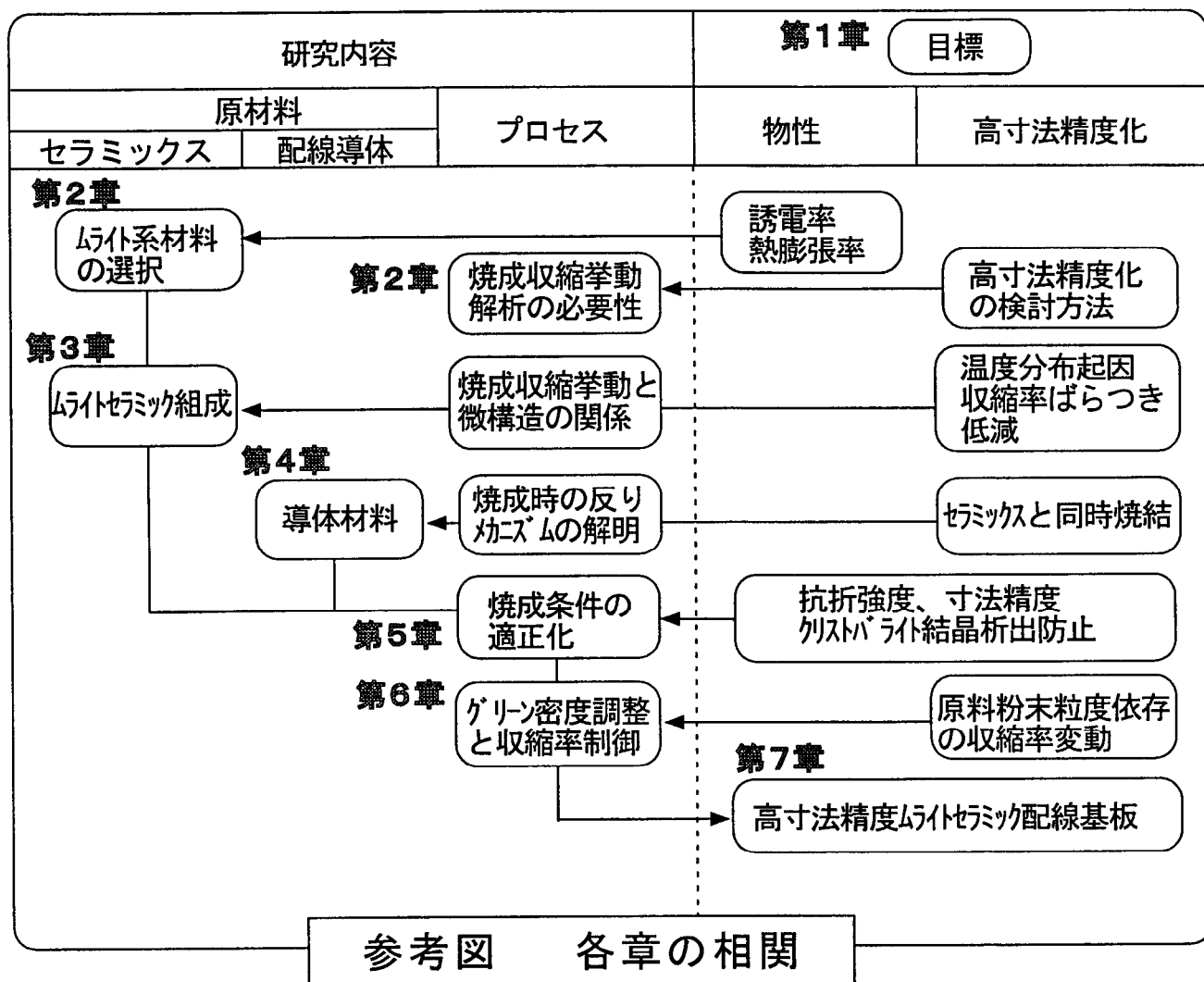


図7.2 ムライトセラミック配線基板の断面



謝 辞

本研究をまとめるにあたり、御指導いただいた 東京工業大学教授 水谷惟恭 博士に深く感謝の意を表します。

また、筆者がセラミック配線基板に関する研究に着手してから約 20 年を経過しており、この間に何度も難問に突き当たることがありましたが、このような時に社内外の多くの方々に御指導いただき感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたっては、(株)日立製作所 生産技術研究所 藤田 毅氏、諫田 尚哉氏、黒木 喬氏、植田 誠一氏、故戸田 堯三氏、日立研究所 荻原 覚氏、牛房 信之氏に絶大なる御援助と御協力をいただきました。また(株)日立製作所 汎用コンピュータ事業部の多くの方々に多大な御援助と御協力をいただきました。御礼申し上げます。

1999 年 11 月 11 日

(参考文献)

第1章

- 1) J.R.Floyd, Ceramic Industry Magazine(Feb. 1969)
- 2) C.A.Bruch, Amer. Ceramic. Soc. Bull., [41] p.799 (1962)
- 3) R.L.Coble and J.E.Brurke, GE Research Lab. Rept., No.62-RL-3124M (1962)
- 4) 日本セラミックス協会、セラミック工学ハンドブック、技報堂、p.1778 (1989)
- 5) M.D.Ritering, Electro Ceramics, Special Edition, p.27 (Amer.Ceram.Soc., 1960)
- 6) W.H.Orr, et al., Proc. 21th Electronic Components Conf., p.566 (1971)
- 7) D.E.Peters and D.A.Lott, Proc. IEEE Int. Conv., No.71C8 (1971)
- 8) Rao R.Tummala, Eugene J.Rymaszewski, マイクロエレクトロニクス・パッケージング・ハンドブック、香山 晋 監訳、日経BP 社 (1991)
- 9) E.M.Davis, W.E.Harding, R.S.Schwartz and J.J.Corning, IBM J.Res.Develop., vol.8 [2], pp.102-114 (1964)
- 10) H.Stetson, Ceramics and Civilization, vol.3 pp.307-322 (1987)
- 11) R.F.Bonner, et al., IBM J. Res. Develop., [26] p.297 (1982)
- 12) W.C.Burger and C.W.Weigei, IBM J. Res. Develop., [27] p.11 (1983)
- 13) A.J.Blodgett, Scientific American, vol.249 [1], pp.89-96 (1983)
- 14) 小高 俊彦、小林 二三幸、装置設計と実装、丸善、pp.187-200 (1996)

第2章

- 1) 日本セラミックス協会、セラミック工学ハンドブック、技報堂、p.1782 (1989)
- 2) S.Hirasawa, T.Torii and T.Takagaki, Nippon-Kikai-Gakkai-Ronbun-shu, vol.55 No.517 [B], pp.2880-2885 (1989) [in Japanese]
- 3) S.Hirasawa, S.Kieda, T.Watanabe, T.Torii, T.Takagaki and T.Uchino, IEEE TRANSACTIONS ON SEMICONDUCTOR MANUFACTURING, vol.6 No.3, pp.226-232 (1993)
- 4) Y.Konishi and T.Tsuji, Erekturo-Seramikkusu no Kiso-to-Ouyou, Omu-sya, p.16 (1978) [in Japanese]
- 5) Y.Shiraki, Seramikkusu Tetyou, Gihoudou, p.508 (1972) [in Japanese]
- 6) Yougyou-Kyokai, Yougyou-Hand-Book, Gihoudou, p.459 (1984) [in Japanese]
- 7) Nippon-Kinzoku-Gakkai, Kinzoku-Data-Book, Maruzen, p.13 (1984) [in Japanese]
- 8) Y.Imai and T.Kawashima, Tainetsu-Zairyou-Hand-Book, Asakura-Shoten, p.883, [in Japanese]
- 9) Kagaku-Kougaku-Kyokai, Kagaku-Kougaku-Binran, Maruzen, p.260, (1968) [in Japanese]
- 10) Shukla Kapur, Proc. Electronic Components Technology Conference, IEEE, pp.129-133 (1992)
- 11) G.A.Walker, Proc. Reliability Physics, IEEE, pp.227-231 (1980)
- 12) Y.Kitamura, "Denki-Gakkai Zenkoku-Taikai", p.3-89 (1989) [in Japanese]

- 13) C.H.Hsueh and A.G.Evans, J. Am. Ceram. Soc., 68, pp.120-127 (1985)
- 14) M.Ueyama, Huntai oyobi Hunmatsu-Yakin, 38, pp.597-604 (1991) [in Japanese]
- 15) G.Toda, S.Ishihara and T.Fujita, J. Ceram. Soc. Japan, 99 [11], pp.1166-1168 (1991) [in Japanese]
- 16) Nippon-Kikai-Gakkai, Kikai-Kougaku-Binran A4, pp.71-73 (1987) [in Japanese]
- 17) Nippon-Kinzoku-Gakkai, Kindoku-Data-Book, p.35 (1984) [in Japanese]
- 18) Nippon-Seramikkusu-Kyokai, Seramikk-Kougaku-Hand-Book, p.385 (1989) [in Japanese]

第3章

- 1) K.S.Mazdiasni and L.Brown, J. Am. Ceram. Soc., vol.55 p.548 (1972)
- 2) P.C.Dokko, J. Am. Ceram. Soc., vol.60 p.150 (1977)
- 3) 橋本 薫、丹羽 紘一、窯業協会誌、vol.95 p.1037 (1987)
- 4) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, p.311 (1976)
- 5) G.S.Perry, Trans. Brit. Ceram. Soc., vol.72 p.279-283 (1973)
- 6) B.L.Metcalf and J.H.Sant., Trans. Ceram. Soc., vol.74 p.193 (1975)
- 7) N.Ushifusa, K.Sakamoto and T.Fujita, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol.264 pp.31-36 (1992)
- 8) N.Kamehara, K.Niwa and K.Murakawa, IMC 1982 Proc., Tokyo, pp.388-393 (1982)
- 9) 牛房 信之、坂元 耕三、永山 更成、荻原 覚、日本セラミックス協会学術論文誌、98 [4] pp.377-383 (1990)
- 10) 牛房 信之、荻原 覚、日本セラミックス協会学術論文誌、97 [7] pp.690-698 (1989)
- 11) N.Ushifusa, M.J.Cima, J. Am. Ceram. Soc., vol.74 [10] pp.2443-2447 (1991)

第4章

- 1) K.Otsuka, M.Sekihata and T.Usami, Am. Ceram. Soc. Bull., 60 pp.540-545 (1981)
- 2) R.M.Fulrath and E.L.Hollar, Am. Ceram. Soc. Bull., 47 pp.493-497 (1968)
- 3) M.Ueyama and T.Yamamoto, Huntai-Oyobi-Hunmatsu-Yakin, 37 pp.851-856 (1990)
- 4) A.G.Pincus, J. Am. Ceram. Soc., 36 p.152 (1953)
- 5) S.S.Cole and G.Sommer, J. Am. Ceram. Soc., 44 p.256 (1961)
- 6) J.E.McDonald and J.E.Eberhart, Trans. A. I. M. E., 233 p.512 (1965)
- 7) D.A.Chance, Metallurgical Trans., 1 p.685 (1970)
- 8) 高塩 他、窯業協会誌、81 p.108 (1973)
- 9) 素木 洋一、セラミック製造プロセスⅢ、技報堂、p.206 (1980)
- 10) G.Toda, S.Ishihara and T.Fujita, J. Ceram. Soc. Japan, 99 [11] pp.89-91 (1991)

- 11) G.Y. Onoda and L.L. Hench, Ceramic Processing before Firing, John Wiley & Sons, 12 (1978)
- 12) 松山 芳治編、粉末冶金、誠文堂新光社、p.212 (1962)
- 13) J. Am. Ceram. Soc., Phase Diagram for Ceramists, John Wiley & Sons (1969)
- 14) D.T. Livey, Plansee Proceedings, 375 (1955)
- 15) 田部 浩三、清山 哲郎、笛木 和雄、金属酸化物と複合酸化物、講談社、p.200-211(1978)
- 16) 作花 済夫、ガラスの事典、朝倉書店、p.1272(1985)

第5章

- 1) W.D. Kingery and H.K. Bowen and D.R. Uhlman, Introduction to Ceramics, Jhon Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1976), 小松 和蔵ほか訳、セラミックス材料化学入門編・応用編、内田老鶴圃、p.83 (1983)
- 2) M.D. Beals and S. Zerfoss, J. Ame. Soc., [27] p.285 (1944)
- 3) 一ノ瀬 昇、ニューセラミックハンドブック、サイエンスフォーラム、p.474 (1983)
- 4) Y. Imanaka, S. Aoki, N. Kamehara and K. Niwa, J. Am. Ceram. Soc., 78 [5] pp.1265-1271 (1995)
- 5) O.V. Mazurin et al, Handbook of Glass Data part C, ELSEVIER p.804 (1987)
- 6) 林、西山、岡本、西川、日本セラミックス協会学術論文誌、vol.97 p.328 (1989)
- 7) 上井、旭硝子工業技術奨励会研究報告、9 p.47 (1963)
- 8) T. Lakatos et al, Glass Technology, 13 p.88 (1972)
- 9) E.M. Levin et al, Phase Diagrams for Ceramists 2nd Ed., p.246 (1969)
- 10) 西田 俊彦 安田 榮一、セラミックスの力学的特性評価、日刊工業新聞 p.15 (1986)
- 11) 作花 澄夫 境野 照雄 高橋 克明、ガラスハンドブック、朝倉書店 (1975)
- 12) M. Yamane and J.D. Mackenzie, J. Non-Crystal. Solids, vol.15 p.153 (1974)

第6章

- 1) 素木 洋一、セラミック製造プロセス、技報堂出版、p.97-105 (1985)
- 2) 日本セラミックス協会、セラミック工学ハンドブック、技報堂出版、p.656-663 (1989)

第7章

- 1) 小林 二三幸、安斎 昭夫、中村 徹、向尾 昭夫、大黒 崇弘、武田 健二、日立評論、vol.73 [2] pp.41-48 (1991)
- 2) T. Inoue, H. Matsuyama, E. Matsuzaki Y. Narizuka and M. Ishino, 41st ECTC Proceeding, pp.704-711 (1991)
- 3) F. Kobayashi, Y. Watanabe, M. Yamamoto, A. Anzai, A. Takahashi, T. Daikoku and T. Fujita, IEEE 41st Proceeding, pp.693-703 (1991)
- 4) T. Fujita, S. Ishihara, S. Ogihara, G. Toda and Y. Watanabe, ISHM '91 Proceeding (1991)
- 5) N. Ushifusa, S. Ishihara and S. Ogihara, Ceramic Transaction, vol.33 pp.155-168 (1993)