

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-37165

(P2010-37165A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 35/19 (2006.01)	C O 4 B 35/18 A	4 G O 3 O
H O 5 K 1/03 (2006.01)	H O 5 K 1/03 6 1 O D	

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-203425 (P2008-203425)	(71) 出願人	390010216
(22) 出願日	平成20年8月6日 (2008.8.6)		ニッコー株式会社
			石川県白山市相木町383番地
(特許庁注：以下のものは登録商標)		(74) 代理人	100081086
1. パイレックス			弁理士 大冢 邦久
		(74) 代理人	100121050
			弁理士 林 篤史
		(72) 発明者	毛利 護
			石川県白山市相木町383番地 ニッコー
			株式会社内
		(72) 発明者	木谷 直樹
			石川県白山市相木町383番地 ニッコー
			株式会社内
		Fターム(参考)	4G030 AA02 AA07 AA36 AA37 AA43
			BA01 BA20 BA24 CA08 GA27

(54) 【発明の名称】 陽極接合可能な磁器及び前記磁器用組成物

(57) 【要約】

【課題】低温で陽極接合でき、従来の低熱膨張 L T C C よりも高い抗折強度を有する L T C C を提供する。

【解決手段】陽極接合時の伝導イオンを L i イオンとし、陽極接合可能な、式 (1)

$$(1-x)(\alpha L i_2 O - \beta M g O - \gamma A l_2 O_3 - \delta S i O_2) \cdot x B i_2 O_3 \quad (1)$$

(式中、x は質量比で 0 . 0 1 ~ 0 . 1 であり、α、β、γ 及び δ はモル比で α : β : γ : δ = 2 ~ 5 : 1 ~ 2 : 1 ~ 2 : 7 ~ 1 7 である。)

で示される組成を有する複合酸化物を含む低温焼成高強度低熱膨張性磁器。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極接合時の伝導イオンを Li イオンとし、陽極接合可能な、式 (1)

【化 1】



(式中、 x は質量比で $0.01 \sim 0.1$ であり、 α 、 β 、 γ 及び δ はモル比で $\alpha : \beta : \gamma : \delta = 2 \sim 5 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 7 \sim 17$ である。)

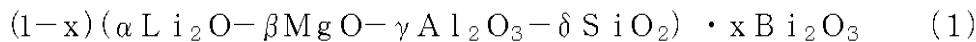
で示される組成を有する複合酸化物を含む低温焼成高強度低熱膨張性磁器。

【請求項 2】

10

シリコンと陽極接合可能な、前記式 (1)

【化 2】



(式中、 x は質量比で $0.01 \sim 0.1$ であり、 α 、 β 、 γ 及び δ はモル比で $\alpha : \beta : \gamma : \delta = 2 \sim 5 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 7 \sim 17$ である。)

で示される組成を有する複合酸化物を含む請求項 1 に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器。

【請求項 3】

抗折強度が 150 MPa 以上である請求項 1 または 2 に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器。

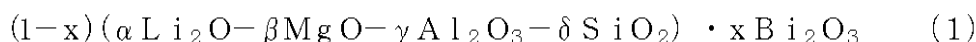
20

【請求項 4】

(A) Li_2O または焼成したときに Li_2O となるリチウム化合物 (a1) と MgO または焼成したときに MgO となるマグネシウム化合物 (a2) と Al_2O_3 (a3) と SiO_2 (a4) との混合物であって、a1 と a2 と a3 と a4 のモル比 $\alpha : \beta : \gamma : \delta$ が $2 \sim 5 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 7 \sim 17$ の範囲にある混合物 $90 \sim 99$ 質量%と

(B) Bi_2O_3 $1 \sim 10$ 質量%を含有し、
 $850 \sim 900$ の温度で焼成して式 (1)

【化 3】



30

(式中、 x は質量比で $0.01 \sim 0.1$ であり、 α 、 β 、 γ 及び δ はモル比で $\alpha : \beta : \gamma : \delta = 2 \sim 5 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 7 \sim 17$ である。)

で示される組成を有する複合酸化物を含む陽極接合可能な磁器を生成する低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物。

【請求項 5】

焼成したときに Li_2O となるリチウム化合物が、炭酸リチウムである請求項 4 に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物。

【請求項 6】

焼成したときに MgO となるマグネシウム化合物が、水酸化マグネシウムまたは炭酸マグネシウムである請求項 4 に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物。

40

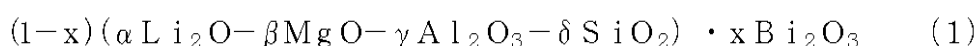
【請求項 7】

前記混合物の一部として、 Li_2O と Al_2O_3 と SiO_2 との複合酸化物である β -スピジュメンを含む請求項 4 に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物。

【請求項 8】

請求項 4 ～ 7 のいずれかに記載の磁器用組成物を $850 \sim 900$ の温度で焼成して生成する式 (1)

【化 4】



50

(式中、 x は質量比で $0.01 \sim 0.1$ であり、 α 、 β 、 γ 及び δ はモル比で $\alpha : \beta : \gamma : \delta = 2 \sim 5 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 7 \sim 17$ である。)

で示される組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とする陽極接合可能な磁器。

【請求項 9】

請求項 4～7 のいずれかに記載の磁器用組成物及び有機バインダーを含むことを特徴とするグリーンシート。

【請求項 10】

請求項 4～7 のいずれかに記載の磁器用組成物を成形及び焼成してなり、熱膨張係数が $0 \sim 5.0 \text{ ppm/}$ であることを特徴とする焼結基板。

【請求項 11】

請求項 9 に記載のグリーンシートを 1 枚または複数枚用いてなる貫通配線基板

【請求項 12】

請求項 11 に記載の貫通配線基板と MEMS 素子が形成されたシリコンウエハとを陽極接合した後ダイシングしてなる MEMS 素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、陽極接合可能な、低温焼成高強度低熱膨張性磁器及び前記磁器用組成物に関する。さらに詳しく言えば、前記組成物を成形及び焼結してなる配線基板、好ましくは、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) の気密封止貫通配線基板として適している焼結基板、及びこの気密封止貫通配線基板を用いウエハレベルパッケージングしてなる MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 素子に関する。

【背景技術】

【0002】

陽極接合は、ホウケイ酸ガラスに代表されるようなアルカリ金属を含むガラスとシリコンを接触させた状態で、ガラス中のナトリウムなどのアルカリ金属イオンが動き易い温度まで加熱し、シリコン側を正、ガラス側を負の電極に接続して数百～千ボルト程度の直流電圧を印加することにより、ガラスとシリコンを接合する方法である。アルカリ金属イオンが負極側に移動した際に生じる非架橋酸素イオンとシリコンが静電的に引き合い、ガラス-シリコン界面で化学結合を生じることにより、強固で信頼性の高い接合が得られ、圧力センサや加速度センサなどの実装技術として多用されている。

【0003】

MEMS は、研究開発段階を過ぎ、自動車、ゲーム機器などのセンサに使用され、実用化、普及化の段階に入ってきている。携帯電話などの通信機器に搭載されるようにするためには、低コスト化とともに、小型・低背・高機能化が重要とされている。現状、MEMS のコストにおいて、約 80 % がパッケージを用いた実装と検査コストの費用とされており、小型・低背・高機能化においても、このパッケージ実装が大きなネックとなっている。

【0004】

現在、使用されている MEMS は、図 1 のようなパッケージに実装されており製造プロセスは以下のとおりである。

- 1) ウエハ状態で製造された MEMS 素子をダイシングしチップ(個片)化させる。
- 2) ウエハからチップを取り出し、パッケージ基板に結合材を介して取り付け、MEMS チップの電極とパッケージの電極を金属ワイヤーで接続させる。
- 3) MEMS チップは可動部をもつためパッケージに蓋をして気密封止する。

パッケージ実装による製造方法は、このように多くの工程があるだけでなく、可動部のある MEMS チップを工程中に保護なしで取り扱うため壊れやすく歩留まり低下の原因にもなっている。また、チップに比べパッケージは大きく、これが小型・低背化の大きな阻害要因ともなっている。

【0005】

10

20

30

40

50

この解決策としてウエハレベル実装が開発されており、この実装方法は図2のようなプロセスで構成されている。MEMS素子が形成されたシリコンウエハと実装基板を直接貼り合わせ気密封止出来れば、組立プロセスが大幅に簡略化され、歩留まり低下の大きな要因であった可動部をもつチップでのハンドリングがなくなるだけでなく、MEMSの小型および低背化が可能となる。また1ウエハでとれるチップ数が増大しコスト低減に大きな効果をもたらす。このウエハレベル実装を実現するためには、気密封止されたMEMSチップから外部へ信号を取り出すための貫通配線実装基板が必要である。MEMSデバイスの電極と接合した実装基板側の電極を裏面に取り出す必要があるからである。この貫通配線基板材料としてガラスやシリコンに貫通孔をあけ導体材料を埋めたものが使われている。

10

【0006】

ガラスへの孔加工として用いられているドリル加工は孔形状はよいものの孔サイズとピッチの微細化に限界があり、またウエハ中の穴数が増えると削れなくなるために孔数に限界がある。またサンドブラスト加工は一度に多くの孔加工が同時にできるものの孔形状が悪く孔サイズやピッチにも限界がある。孔加工後貫通配線処理を行うことになるが、複雑な工程が必要である。実用化されている例では孔側面の金属化处理、導電用金属芯材の挿入、ロウ材の流し込み、鏡面研磨の順で仕上げられる。コストが高く微細化・大口径化に限界がある。

【0007】

シリコンはDeep RIE装置を用いて微細な孔加工が可能であるが、Deep RIE装置は非常に高価で処理時間もかかる。孔加工後ガラスと同様複雑な工程で貫通配線基板が作られている。絶縁のための酸化処理、電気めっき用のシード層形成、電気めっきによる穴埋め、鏡面研磨の順で仕上げられる。また陽極接合できないのでプラズマ金属活性化法や常温接合などでシリコンMEMSウエハと接合されるが、接合装置がかなり高価で接合処理時間もかかる。微細な基板が作れるが、設備投資が相当必要でコストも高い点が課題である。

20

【0008】

このように、これまでウエハレベル実装基板材料としてはガラスやシリコンを用いた材料が検討されてきているが、これらの材料では貫通配線を形成する工程が複雑でそのコストも高く、また多層配線できないため設計に自由度がないことが課題となっている。

【0009】

多層配線基板として、低温同時焼成セラミックス(LTCC)基板が広く知られている。LTCC(Low Temperature Co-fired Ceramics)は、携帯電話や車載用途の高周波部品やモジュール基板などで数多く使用されているセラミック多層基板である。貫通配線や多層配線を低コストで量産性よく製造できる基板であり、また基板内にコンデンサやコイルなどの受動部品も内蔵することが可能である。

30

【0010】

LTCC基板は、一般には、セラミックス材料にガラス等を加えた混合材料に有機バインダーを加えてシート化したグリーンシートを用い、そのシートに上下に接続するための貫通孔を開け、導体を含んだペーストを貫通孔の中およびグリーンシート表面に印刷し、ついでこれらのグリーンシートを正確に積み重ね、加熱加圧により積層して一体化した後、焼成することにより製造される。

40

【0011】

LTCC基板への孔あけはグリーンシートにパンチピンもしくはレーザー加工により行うことができるため容易で量産性も高い。また孔あけされたグリーンシートへの導体充填も汎用技術であるスクリーン印刷で容易に行うことができる。

ガラスやシリコンでは多層配線が困難であるが、LTCC基板はグリーンシートを何枚も積み重ねて製造するので容易に多層基板とすることができる。内層で再配線設計が可能なのでMEMSチップ側の電極パッド位置と2次実装側の電極パッドの位置を気にする必要がなく配線設計の自由度が上がる。必要があればLTCC基板でよく用いられているようにコンデンサやコイルなどの受動部品を内蔵させて高機能化させることも可能である。

50

このように L T C C 基板は現在使われている M E M S 貫通配線電極基板材料であるガラスやシリコンと比べると製造が容易でコストも低減できると考えられる。

しかし、熱膨張係数がシリコンと整合していなかったり、シリコンとの接合方法が半田、ロウ材、ガラス、有機系接着剤など介在物を用いる方法しかないためウエハと接合させる際の信頼性の観点で採用が難しかった。

【 0 0 1 2 】

L T C C を M E M S ウエハレベル実装用基板として用いるためには、これまでの L T C C では出来なかった接合技術が適用できる材料を開発する必要がある、それが陽極接合である。陽極接合はシリコンとガラス基板で作られた実装基板との接合方法として用いられている方法で、この方法は製造設備が簡便であり、接合歩留まりも良く、また信頼性も高い。L T C C と他の材料との接合は A u / S n 共晶半田などの接着能力をもつ材料を利用した方法がほとんどで、陽極接合に関しては近年ドイツでナトリウムを伝導イオンとして陽極接合できる材料の発表があっただけである（特許文献 1）。

10

【 0 0 1 3 】

特許文献 1 にはシリコンと陽極接合可能なガラスセラミック（L T C C）、具体的には、アルカリ金属を含むガラス粉末とアルミナとコーゼライト及び／またはシリカガラスとからなるセラミック粉末を用いた低温焼結セラミックスが記載されている。ガラス粉末としては 2 . 6 w t % 程度の N a 成分を含む硼珪酸ガラスを用いており、熱膨張係数はシリコンとほぼ同等な 3 . 4 p p m / ° C であるとしている。組成は硼珪酸ガラス： 6 0 ~ 7 0 w t %、アルミナ： 1 0 ~ 2 0 w t %、コーディエライトもしくはシリカガラス： 8 ~ 2 5 w t % であり N a 成分の含有量は 1 . 5 w t % 以上である。

20

【 0 0 1 4 】

【特許文献 1】W O 2 0 0 5 / 0 4 2 4 2 6

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 5 】

シリコンと接合させる際には加熱処理が必要であるため、シリコンと近似した熱膨張係数の材料でないと熱ストレスによって M E M S ウエハと実装基板の電極位置がずれる可能性があるが、これまで L T C C では、シリコンの熱膨張係数に近い材料は特殊用途のみでしか開発されていない。本発明者らが従来提供した L T C C 材料は、熱膨張係数が 5 . 5 p p m / ° C で、H T C C（High Temperature Co-fired Ceramics）の 7 p p m / ° C よりは小さいが、M E M S 用ウエハレベル実装基板に用いるには十分な値ではなかった。本発明者らは、さらに研究開発を進め、2 0 0 7 年に陽極接合可能でシリコンと熱膨張係数が近い L T C C を新たに提供した。

30

【 0 0 1 6 】

この材料は、 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系のガラスとセラミック粉末から組成されたもので、熱膨張係数はシリコンとほとんど同じ 3 . 3 p p m / ° C に調整されている。また、N a を陽極接合時の伝導イオンとしており、設定温度 4 0 0 ° C、6 0 0 V D C 印加の条件で接合できていることも確認した。この基板で試作や調査を行う中で以下の知見（a）～（b）を得た。

40

（a）M E M S に与える影響が少ないため、低い陽極接合温度が要望されている。この低温化は、陽極接合時の伝導イオンを、N a から、よりイオン半径の小さい L i に変えることで実現出来ることが判った。

（b）試作の中で、薄い大口径基板は割れ易くハンドリング性に不安があり、高強度の材料が必要であることが判った。

【 0 0 1 7 】

従って、本発明は以上の知見（a）～（b）に基づくものであり、その目的は、低温で陽極接合でき、従来の低熱膨張性 L T C C よりも高い抗折強度を有する L T C C を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 8 】

すなわち、本発明は、低温で陽極接合可能な、低温焼成高強度低熱膨張性磁器及び前記磁器用組成物を提供する。

1．陽極接合時の伝導イオンをLiイオンとし、陽極接合可能な、式(1)

【化1】



(式中、xは質量比で0.01~0.1であり、α、β、γ及びδはモル比でα:β:γ:δ=2~5:1~2:1~2:7~17である。)

で示される組成を有する複合酸化物を含む低温焼成高強度低熱膨張性磁器。

10

2．シリコンと陽極接合可能な、前記式(1)

【化2】



(式中、xは質量比で0.01~0.1であり、α、β、γ及びδはモル比でα:β:γ:δ=2~5:1~2:1~2:7~17である。)

で示される組成を有する複合酸化物を含む前記1に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器。

3．抗折強度が150MPa以上である前記1または2に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器。

20

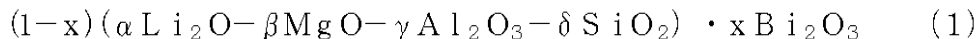
【 0 0 1 9 】

4．(A) Li₂Oまたは焼成したときにLi₂Oとなるリチウム化合物(a1)とMgOまたは焼成したときにMgOとなるマグネシウム化合物(a2)とAl₂O₃(a3)とSiO₂(a4)との混合物であって、a1とa2とa3とa4のモル比α:β:γ:δが2~5:1~2:1~2:7~17の範囲にある混合物90~99質量%と

(B) Bi₂O₃ 1~10質量%を含有し、

850~900の温度で焼成して式(1)

【化3】



30

(式中、xは質量比で0.01~0.1であり、α、β、γ及びδはモル比でα:β:γ:δ=2~5:1~2:1~2:7~17である。)

で示される組成を有する複合酸化物を含む陽極接合可能な磁器を生成する低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物。

5．焼成したときにLi₂Oとなるリチウム化合物が、炭酸リチウムである前記4に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物。

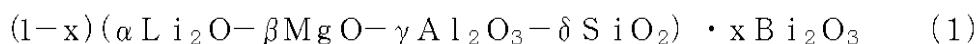
6．焼成したときにMgOとなるマグネシウム化合物が、水酸化マグネシウムまたは炭酸マグネシウムである前記4に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物。

7．前記混合物の一部として、Li₂OとAl₂O₃とSiO₂との複合酸化物であるβ-スポジュメンを含む前記4に記載の低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物。

40

8．前記4~7のいずれかに記載の磁器用組成物を850~900の温度で焼成して生成する式(1)

【化4】



(式中、xは質量比で0.01~0.1であり、α、β、γ及びδはモル比でα:β:γ:δ=2~5:1~2:1~2:7~17である。)

で示される組成を有する複合酸化物を含むことを特徴とする陽極接合可能な磁器。

9．前記4~7のいずれかに記載の磁器用組成物及び有機バインダーを含むことを特徴とするグリーンシート。

50

10．前記4～7のいずれかに記載の磁器用組成物を成形及び焼成してなり、熱膨張係数が0～5．0ppm/であることを特徴とする焼結基板。

11．前記9に記載のグリーンシートを1枚または複数枚用いてなる貫通配線基板

12．前記11に記載の貫通配線基板とMEMS素子が形成されたシリコンウエハとを陽極接合した後ダイシングしてなるMEMS素子。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、

(1) 350 以下の低温でも陽極接合でき、

(2) 従来の低熱膨張LTCCよりも高い抗折強度を有するので、

(3) MEMSに与える影響が少ない、

(4) 薄い大口径基板でも割れにくくハンドリング性がよい、

LTCCを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明は、陽極接合時の伝導イオンをLiイオンとし、陽極接合可能な、前記式(1)で示される組成を有する複合酸化物を含む低温焼成高強度低熱膨張性磁器の発明である。

【0022】

陽極接合はシリコンだけでなく、GaAsやコパール、Al、Tiなどとも接合可能な技術であり、本発明においても、特に制限されるものではない。

【0023】

陽極接合させる温度は、MEMSに与える影響が少ないため、350 以下の低温が好適であり、例えば、温度範囲300～330 またはそれ以下の低い接合温度が特に好適である。この低温化は、陽極接合時の伝導イオンを、Naから、よりイオン半径の小さいLiに変えることで実現した。

【0024】

抗折強度は、薄い大口径基板でも割れにくくハンドリング性がよい、高強度の材料が特に好適である。本発明によれば、これまで開発された低熱膨張LTCCと比較して高い抗折強度を有する低温焼成高強度低熱膨張性磁器を提供することができる。すなわち、抗折強度は、150～200MPaが好ましく、200～300MPaがより好ましく、300～350MPaまたはそれ以上が特に好ましい。

【0025】

本発明の、陽極接合可能な、低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物は、前記(A)の混合物90～99質量%と前記(B)Bi₂O₃1～10質量%を含有し、850～900の温度で焼成して前記式(1)で示される組成を有する複合酸化物を含む磁器を生成する低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物である。

【0026】

焼成したときにLi₂Oとなるリチウム化合物としては、炭酸リチウムが好適である。

焼成したときにMgOとなるマグネシウム化合物としては、水酸化マグネシウムまたは炭酸マグネシウムが好適である。

前記混合物の一部として、Li₂OとAl₂O₃とSiO₂との複合酸化物であるβ-スピジュメンを含むことができる。

【0027】

また、陽極接合において、相手材との熱膨張による位置ずれ等の問題から、本発明の焼結基板用の磁器用組成物の熱膨張挙動は、相手材の熱膨張挙動と近似することが求められる。その観点から、本発明の組成物は、成形焼成後の材料の熱膨張率が相手材の熱膨張率の0．5%以内であることが好ましい。陽極接合の相手材としては、シリコンのほか、GaAs、コパール、Al、Tiなどとも接合できる磁器用組成物とすることができる。相手材がシリコンの場合には、本発明組成物の熱膨張係数は、0～5．0ppm/、好ましくは3．0～4．0ppm/、さらに好ましくは3．2～3．8ppm/、特に好

10

20

30

40

50

ましくは $3.2 \sim 3.5 \text{ ppm}$ / である。

【0028】

以上説明した磁器用組成物は、有機バインダーと複合することでグリーンシートとすることができる。

本発明のグリーンシートの製造は常法により行うことができ、例えば、前記組成物からなる原料粉を仮焼後粉碎した混合粉末にトルエン、イソプロピルアルコールなどの溶剤を加えてボールミル中で分散した後、無機粉末の合計 100 質量部に対してポリビニルアルコール等の有機バインダーを、例えば、 $1 \sim 20$ 質量部および可塑剤（例えばジブチルフタレート） $1 \sim 10$ 質量部を加え、さらに必要に応じて分散剤等を加えて分散させスラリーを製造する。得られたスラリーをドクターブレード法等の成形法にてシート状に成形し、乾燥することによりグリーンシートを得る。グリーンシートの厚みは用途等に応じて設計すればよいが、通常は $80 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度である。

【0029】

得られたグリーンシートは、パンチング加工等により孔あけ加工された後、回路の印刷および孔あけされたビアホール内への導電性ペースト充填が行われ、必要に応じて複数枚の積層の後、脱バインダー処理及び焼成処理などの常法処理がなされて貫通配線基板とすることができる。焼成は、グリーンシートと導体とが同時焼成され、その温度は $850 \sim 900$ の低温で行われる。

【0030】

得られた貫通配線基板は、各種のMEMS素子が形成されたシリコンウェハと陽極接合した後ダイシング等し、MEMSデバイスとすることができる。MEMS素子が形成されたシリコンウェハの製造および陽極接合は常法により行うことができる。

基板の熱膨張係数は、前記の通り、成形焼成後の材料の熱膨張率が相手材の熱膨張率の 0.5% 以内であることが好ましく、陽極接合の相手材がシリコンである場合は、 $0 \sim 5.0 \text{ ppm}$ / 、好ましくは $3.0 \sim 4.0 \text{ ppm}$ / である。

【0031】

[本発明磁器用組成物及び磁器]

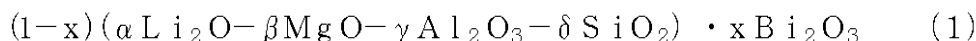
本発明の陽極接合可能な低温焼成高強度低熱膨張性磁器用組成物は、

(A) Li_2O または焼成したときに Li_2O となるリチウム化合物 (a1) と MgO または焼成したときに MgO となるマグネシウム化合物 (a2) と Al_2O_3 (a3) と SiO_2 (a4) との混合物であって、a1とa2とa3とa4のモル比 $\alpha : \beta : \gamma : \delta$ が $2 \sim 5 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 7 \sim 17$ の範囲にある混合物 $90 \sim 99$ 質量%と

(B) Bi_2O_3 $1 \sim 10$ 質量%を含有し、

$850 \sim 900$ の温度で焼成して式 (1)

【化5】



(式中、xは質量比で $0.01 \sim 0.1$ であり、 α 、 β 、 γ 及び δ はモル比で $\alpha : \beta : \gamma : \delta = 2 \sim 5 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 7 \sim 17$ である。) で示される組成を有する複合酸化物を含む、陽極接合時の伝導イオンを Li イオンとし、陽極接合可能な低温焼成高強度低熱膨張性磁器を生成する前記磁器用組成物である。

【0032】

前記組成範囲において、質量比xの範囲は、

$x : 0.01 \sim 0.1$

である。xは、 0.01 より不足すると焼結しない。xは、 0.1 より過剰だと熔融してしまう。

【0033】

モル比で $\alpha \sim \delta$ は以下の範囲である。

$\alpha : 2 \sim 5$ 、

$\beta : 1 \sim 2$ 、

$\gamma : 1 \sim 2$ 、

10

20

30

40

50

δ : 7 ~ 17。

【0034】

α は、2 より不足すると焼結せず、5 より過剰だと熔融する。 β は、1 より不足だと焼結せず、2 より過剰になると熱膨張性が大きくなる。 γ は、1 より不足だと熱膨張性が大きくなり、2 より過剰だと焼結しない。 δ は、7 ~ 17 の範囲に対し過不足で焼結しない。

【0035】

前記組成物からなる原料粉を低温焼成して複合酸化物を形成することにより、本発明の陽極接合可能な低温焼成高強度低熱膨張性磁器を得ることができる。

【0036】

本発明の陽極接合可能な低温焼成高強度低熱膨張性磁器は、以下の式(1)

【化6】

$$(1-x)(\alpha \text{Li}_2\text{O} - \beta \text{MgO} - \gamma \text{Al}_2\text{O}_3 - \delta \text{SiO}_2) \cdot x \text{Bi}_2\text{O}_3 \quad (1)$$

(式中、 x は質量比で 0.01 ~ 0.1 であり、 α 、 β 、 γ 及び δ はモル比で $\alpha : \beta : \gamma : \delta = 2 \sim 5 : 1 \sim 2 : 1 \sim 2 : 7 \sim 17$ である。)で示される組成を有する複合酸化物を含む磁器である。

【0037】

Li、Mg、Al、及び Si を含有する前記混合物に対して Bi_2O_3 を含有させることにより、加熱時、 Bi_2O_3 - SiO_2 系液相乃至はガラス相が形成され、この液相反応を介して 850 ~ 900 程度の低温で焼成できる。

【0038】

従って、本発明の陽極接合可能な低温焼成高強度低熱膨張性磁器は、 β -スポジュメン系結晶相及び/または Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 系結晶相、 Li_2O - SiO_2 系結晶相、及び MgO - SiO_2 系結晶相を主体とし、さらに Bi_2O_3 - SiO_2 系結晶相乃至/及びガラス相から主として構成されるものである。

【0039】

ここで、「 β -スポジュメン系結晶相」とは、 β -スポジュメン結晶及びこれに類する組成及び結晶構造の結晶相、「 Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 系結晶相」とは、 Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 結晶及びこれに類する組成及び結晶構造の結晶相、「 Li_2O - SiO_2 系結晶相」とは、 Li_2O - SiO_2 結晶及びこれに類する組成及び結晶構造の結晶相であり、その各々の結晶相には、前記各結晶を構成する主構成元素以外の他の元素を含む同型の結晶構造の結晶を含んでもよい。

【0040】

MgO - SiO_2 系結晶相、及び Bi_2O_3 - SiO_2 系結晶相についても同様であり、「 MgO - SiO_2 系結晶相」とは、 MgO - SiO_2 結晶及びこれに類する組成及び結晶構造の結晶相、「 Bi_2O_3 - SiO_2 系結晶相」とは、 Bi_2O_3 - SiO_2 結晶及びこれに類する組成及び結晶構造の結晶相であり、その各々の結晶相には、前記各結晶を構成する主構成元素以外の他の元素を含む同型の結晶構造の結晶を含んでもよい。

【0041】

各結晶相の具体的な含有比は、目標とする物性値を実現するものであれば特に限定されないが、通常は、 β -スポジュメン系結晶相及び/または Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 系結晶相、 Li_2O - SiO_2 系結晶相、及び MgO - SiO_2 系結晶相を磁器の全体積の 90 % 以上含み、好ましくは 95 % 以上含む。

【0042】

本発明の陽極接合可能な低温焼成高強度低熱膨張性磁器は、線熱膨張係数が $0 \sim 5 \times 10^{-6} \text{ p m / } ^\circ\text{C}$ 、抗折強度が 150 MPa 以上、好ましくは 300 MPa 以上であり、850 ~ 900 の温度範囲での低温焼成によって相対密度 95 % 以上まで緻密化されたものである。

【0043】

10

20

30

40

50

[本発明磁器の製造方法]

本発明の陽極接合可能な低温焼成高強度低熱膨張性磁器は、前記組成物からなる原料粉を750～850 で仮焼後粉碎して粉末とし、これにバインダーを含む成形助剤を加え所定形状に成形後、850～900 で低温焼成して複合酸化物を形成することにより製造できる。

【0044】

主原料である、 Li_2O または焼成したときに Li_2O となるリチウム化合物と、 MgO または焼成したときに MgO となるマグネシウム化合物と、 Al_2O_3 と、 SiO_2 とは、各金属酸化物の混合物でもよいが、 β -スポジューメン等の複合酸化物に MgO と Bi_2O_3 を必要量混合したものでもよい。出発原料として用い得る、 Li_2O または焼成したときに Li_2O となるリチウム化合物と、 MgO または焼成したときに MgO となるマグネシウム化合物と、 Al_2O_3 と、 SiO_2 とは、前記各金属の酸化物粉末のほかに、焼結過程で酸化物を形成し得る塩例えば炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩や水酸化物等の形態、例えば炭酸リチウム Li_2CO_3 、炭酸マグネシウム MgCO_3 や水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等の形態で添加できる。

10

【0045】

前記主原料に対して、焼結助剤として Bi_2O_3 粉末を、好ましくは前記主原料が90～99質量%、 Bi_2O_3 が1～10質量%の範囲となるように添加混合する。

【0046】

Li_2CO_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Bi_2O_3 等の原料粉末は、分散性を高め、望ましい強度や低熱膨張性を得るために、 $2.0\mu\text{m}$ 以下、特に $1.0\mu\text{m}$ 以下の微粉末とすることが望ましい。

20

【0047】

上記の割合で添加混合、750～850 で仮焼後粉碎した混合粉末に適宜バインダー、好ましくは有機バインダー、例えば、アクリル樹脂バインダー等や、可塑剤、例えば、ジブチルフタレート(DBP)等のポリエステル樹脂など、必要に応じて、トルエン、メチルエチルケトン(MEK)等の有機溶剤を添加した後、例えば、金型プレス、押し出し成形、ドクターブレード法、圧延法等により任意の形状に成形後、酸化雰囲気中、または、 N_2 、 Ar 等の非酸化性雰囲気中において、850～900 の温度で、1～3時間焼成することにより、相対密度95%以上に緻密化することができる。

30

【0048】

この時の焼成温度が850 より低いと、磁器が十分に緻密化せず、900 を越えると緻密化は可能であるが、 Ag 、 Au 、 Cu 等の低融点な導体を配線材料として用いることが難しくなる。

【0049】

本発明では、 Li 、 Mg 、 Al 、及び Si の複合酸化物である固相と Bi_2O_3 - SiO_2 系液相の活性な固液反応が生じる結果、少ない焼結助剤量で磁器を緻密化することができる。そのため非晶質相の量を最小限に抑えることができる。

【0050】

このように本発明では、低温焼成した磁器中に、少なくとも Li 、 Al 、及び Si を含むスポジューメン系結晶相及び/または Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2 系結晶相、 Li_2O - SiO_2 系結晶相、 MgO - SiO_2 系結晶相、及び Bi_2O_3 - SiO_2 系結晶相を析出させることにより、強度が高い低熱膨張性磁器を得ることができる。

40

【実施例】

【0051】

以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に詳細に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

【0052】

実施例1～9

平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の、 Li_2CO_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Bi_2O_3 を酸化物

50

換算の含有比が表 1 の割合となるように混合し、750～850 で仮焼後粉碎して粉末とした。これらの仮焼物に有機バインダー、可塑剤、トルエンを添加し、ドクターブレード法により厚さ150 μ mのグリーンシートを作成した。そして、このグリーンシートを5枚積層し、70 の温度で150kg/cm²の圧力を加えて熱圧着した。得られた積層体を大気中で、500 で脱バインダーした後、大気中で表 1 の条件下に焼成した磁器からなる多層基板を得た。

【0053】

850～900 の焼結温度で緻密化（吸水がゼロ）した前記基板を9水準準備し、陽極接合性能を評価した。基板9水準、各1枚を20mm $\square$ にダイシングし、板厚み0.3mmに鏡面研磨した。この基板とシリコンとを加熱したホットプレート上でシリコンが正極、基板が負極になるように直流電圧（600VDC）を印加して陽極接合を行った。陽極接合回路上に電圧検出用の抵抗素子を挿入し、その抵抗素子にかかる電圧をモニタリングし、接合電流が接合時間とともにどのように変化するかをチェックした。ガラス基板とシリコンを陽極接合した場合と同様な接合電流挙動を示した。

【0054】

前記焼結体について高密度（g/cm³）はアルキメデス法にて測定した。また、JIS R 1601に基づき、磁器の3点曲げ強度（抗折強度MPa）を測定した。また、表面粗さ（nmRa）は、非接触式表面粗さ測定機（テラーホブソン社製）で測定した。これらの測定結果を表 1 に示す。

【0055】

【表 1】

表 1

実施例	主相					助剤	シート		表面粗さ
	wt%	Li ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	嵩密度	抗折強度	
	1-X	α	β	γ	δ	X	g/cm ³	MPa	
1	95	2	2	1	9	5	2.63	253	3.34
2	95	2	2	1	9	5	2.63	273	2.81
3	97	3	1	2	9	3	2.49	232	3.02
4	95	2	1	1	9	5	2.56	312	3.21
5	90	2	1	1	9	10	2.62	201	13.37
6	95	4	1	2	9	5	2.54	282	3.53
7	95	3	1	2	12	5	2.49	172	3.30
8	95	3	1	2	15	5	2.42	166	58.63
9	99	2	1	1	9	1	2.47	159	2.80

（注）：「表面粗さ」は、2枚の基板の表・裏X方向、Y方向の8点の表面粗さの平均値。

【0056】

陽極接合は直接接合だけに基板の表面粗さは非常に重要である。焼きあがった状態の基板の表面粗さは200nmRa程度であるが、本発明では、鏡面研磨加工レベルを上げることで、好ましくは2.8～3.6nmRaと、パイレックスガラスと同等な表面粗さにまで上げることができる。

【0057】

前記鏡面研磨した基板を用いて、陽極接合を300、330、及び360で行った。

【 0 0 5 8 】

得られた陽極接合体にガラス切りで傷をつけて手で分割し、破断面をSEMで観察したところ、シリコンと低温焼結基板が連続した破断面になっており、不連続点（デラミネーション）はなく、強固に接合できている（OK）ことが観察された。結果を表2に示す。

【 0 0 5 9 】

【表2】

表2

実施例	デラミネーション確認		
	300℃	330℃	360℃
1	—	OK	OK
2	—	OK	OK
3	OK	OK	OK
4	OK	OK	OK
5	OK	OK	OK
6	OK	OK	OK
7	OK	OK	OK
8	OK	OK	OK

10

20

表2に示す通り、実施例1～9の基板は全て、350℃以下の低温でも陽極接合可能であった。

【 0 0 6 0 】

比較例1

比較のため、Naを陽極接合時の伝導イオンとする低温焼成セラミックス（BSW）を用いて、これとシリコンとを陽極接合した接合体のデラミネーション確認を、前記と同様にして行った結果を表3に示す。なお、前記比較のためのLTC（BSW）は、次のようにして作製した。すなわち、陽極接合できるガラスとして市販されているガラス（SiO₂: 81.9～82.4質量%、Al₂O₃: 2.9～3.2質量%、B₂O₃: 10.5～11.0質量%、Na₂O: 3.9～4.7質量%、K₂O、Fe₂O₃、CaO、MgOはいずれも0.1%以下）を平均粒径（D50）で0.6～2.5μmに粉砕し、平均粒径1～3μmのアルミナ粉末および平均粒径1～3μmのコーゲライト粉末（ガラス再結晶タイプ）と混合した。この混合物にトルエン、イソプロピルアルコールなどの溶剤を加えてボールミル中で分散したあと、バインダーとしてポリビニルアルコール、可塑剤としてジブチルフタレート（DBP）を加えスラリーを作製した。得られたスラリーをドクターブレード法でシート状に成形し、乾燥し、厚み125μmのグリーンシートを得た。これを所定の大きさに切断し、8層に積層後、大気中、835℃または850℃で1時間焼成を行い、Naを陽極接合時の伝導イオンとする低温焼成セラミックス（BSW）を作製した。この基板（BSW）は、330℃で陽極接合できなかった（NG）。

30

40

【 0 0 6 1 】

【表 3】

表 3

比較例	デラミネーション確認				
	基板	330℃	360℃	380℃	400℃
1	BSW	NG	OK	OK	OK

【0062】

10

以上で例示されるように、従来のNaイオンを陽極接合時の伝導イオンとする低温焼成セラミックス(LTCC)と比較して、本発明によれば、陽極接合時の伝導イオンをLiイオンとすることにより、350℃以下の低温でも陽極接合できる。また、従来の低熱膨張性LTCCよりも高い抗折強度を有するLTCCを提供することができる。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明によれば、陽極接合可能な、低温焼成高強度低熱膨張性磁器及び前記磁器用組成物を提供することができる。前記組成物を成形及び焼結してなる配線基板は、特に、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)の気密封止貫通配線基板として適している。この気密封止貫通配線基板を用いてウエハレベルパッケージングしてなるMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)素子を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】パッケージ実装プロセスを示す工程図である。

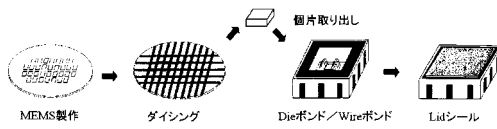
【図2】ウエハレベル実装プロセスを示す工程図である。

【符号の説明】

【0065】

- 1 貫通配線実装基板
- 2 シリコン

【図 1】



【図 2】

