

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/187753 A1

(51) 国際特許分類:

H05K 3/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/007182

(22) 国際出願日:

2017年2月24日(24.02.2017)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-091781 2016年4月28日(28.04.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1
丁目 10 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 岡 隆宏(OKA, Takahiro); 〒6178555 京
都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株
式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 山上 佳丈

(YAMAGAMI, Yoshitake); 〒6178555 京都府長
岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式会社村田
製作所内 Kyoto (JP). 武森 祐貴(TAKEMORI,
Yuki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁
目 10 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto
(JP). 岸田 和雄(KISHIDA, Kazuo); 〒6178555
京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号
株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 川上 弘
倫(KAWAKAMI, Hiromichi); 〒6178555 京都府
長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式
会社村田製作所内 Kyoto (JP).

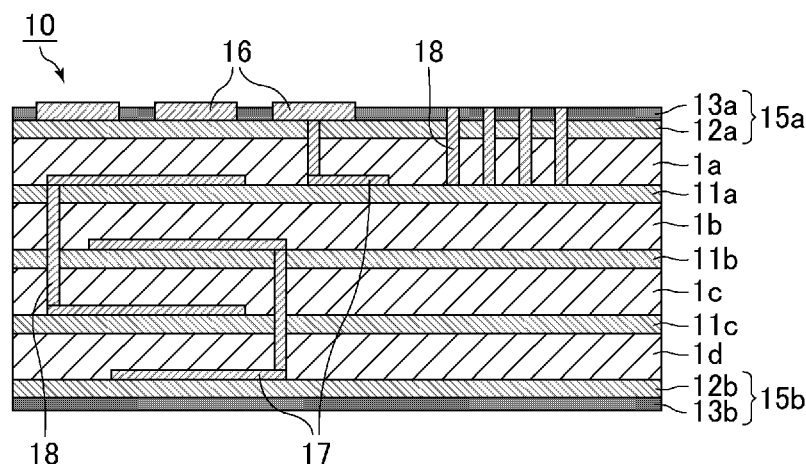
(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事
務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003
大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5
番 36 号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: MULTILAYER CERAMIC SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 多層セラミック基板

[図1]



(57) Abstract: This multilayer ceramic substrate is characterized by being provided with: a plurality of base layers which are laminated and contain a low-temperature sintered ceramic material; a plurality of first constraining layers which contain a metal oxide that is not substantially sintered at the sintering temperature of the low-temperature sintered ceramic material, and which are arranged between the base layers; and a protection layer which contains the metal oxide and is arranged in the surface so as to be in contact with a base layer. This multilayer ceramic substrate is also characterized in that if X1 is the content ratio of the metal oxide in the surface part of the protection layer and X2 is the content ratio of the metal oxide in the boundary part of the protection layer, said boundary part being in contact with the base layer, X1 and X2 satisfy $X1 > X2$.



BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明の多層セラミック基板は、低温焼結セラミック材料を含有し、かつ、積層された複数の基体層と、上記低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物を含有し、かつ、上記基体層の間に配置された複数の第1拘束層と、上記金属酸化物を含有し、かつ、上記基体層に接するように表面に配置された保護層と、を備え、上記保護層の表面部における上記金属酸化物の含有比率をX1、上記保護層の基体層との境界部における上記金属酸化物の含有比率をX2としたとき、 $X1 > X2$ を満たすことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：多層セラミック基板

技術分野

[0001] 本発明は、多層セラミック基板に関する。

背景技術

[0002] 半導体チップ部品等のチップ部品を搭載し、これらの電子部品を相互に配線するための回路基板として、多層セラミック基板が用いられている。

[0003] このような多層セラミック基板の例として、特許文献1には、第1の粉体の集合体を含む第1シート層と、上記第1の粉体の集合体の少なくとも一部を熔融させ得る温度では焼結しない第2の粉体の集合体を含む第2シート層とを備える複合積層体が記載されている。特許文献1に記載の複合積層体では、第2シート層は第1シート層によって挟層され、複合積層体の両主面は第2シート層によってさらに与えられ、複合積層体の内部に積層される第2シート層の厚みは複合積層体の主面に与えられる第2シート層の厚みより厚く、第1シート層に含まれる第1の粉体の集合体の一部が第2シート層に拡散あるいは流動することによって互いに固着されていることを特徴としている。さらに、特許文献1には、第1の粉体の集合体がガラスを含み、第2の粉体の集合体がアルミナ等のセラミック粉末を含むことが記載されている。

[0004] 特許文献1によれば、第2シート層に含まれる第2の粉体によって焼成時における平面方向の収縮を抑制することができるため、寸法精度に優れる複合積層体を製造することができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3554962号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1に記載の複合積層体のように、主面に与えられる第2シ

ート層にガラス等の第1の粉体を拡散あるいは流動させることによって互いに固着させる場合、第2シート層にガラス成分が含まれるため、どうしても平面方向に収縮してしまう。また、複合積層体の主面の第2シート層にガラス成分が含まれると、焼成後に行われるめっき工程等の際に、酸性ないしアルカリ性の薬液によってガラス成分が侵されるため、表面の機械的強度が低下するという問題も生じる。

[0007] 本発明は上記の問題を解決するためになされたものであり、平面方向の収縮が抑制されるとともに、表面の機械的強度が高い多層セラミック基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するため、本発明の多層セラミック基板は、低温焼結セラミック材料を含有し、かつ、積層された複数の基体層と、上記低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物を含有し、かつ、上記基体層の間に配置された複数の第1拘束層と、上記金属酸化物を含有し、かつ、上記基体層に接するように表面に配置された保護層と、を備え、上記保護層の表面部における上記金属酸化物の含有比率を $X1$ 、上記保護層の基体層との境界部における上記金属酸化物の含有比率を $X2$ としたとき、 $X1 > X2$ を満たすことを特徴とする。

[0009] 本発明の多層セラミック基板では、低温焼結セラミック材料を含有する基体層の間に第1拘束層が配置されるとともに、表面に保護層が配置されている。第1拘束層及び保護層に含有される金属酸化物は、低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しないため、焼成時における基体層の平面方向の収縮を抑制することができる。その結果、多層セラミック基板の寸法精度を高めることができる。

[0010] さらに、本発明の多層セラミック基板では、保護層の基体層との境界部における金属酸化物の含有比率よりも保護層の表面部における金属酸化物の含有比率を高くしている。保護層の表面部における金属酸化物の含有比率を相対的に高くすることによって、保護層の表面部におけるガラス成分の含有比率

を相対的に低くすることができる。その結果、多層セラミック基板の表面に含まれるガラス成分の溶出による機械的強度の低下を防止することができるため、多層セラミック基板の表面の機械的強度を高めることができる。

[0011] 本発明の多層セラミック基板においては、上記保護層の表面部における熱膨張係数を $\alpha 1 1$ 、上記保護層の基体層との境界部における熱膨張係数を $\alpha 2 2$ としたとき、 $\alpha 1 1 < \alpha 2 2$ を満たすことが好ましい。

保護層の表面部における熱膨張係数が保護層の基体層との境界部における熱膨張係数よりも低いと、基板表面に圧縮応力が生じるため、多層セラミック基板の表面の機械的強度が高くなる。

[0012] 本発明の多層セラミック基板の一実施形態では、上記保護層は、上記基体層に接する第2拘束層と、最表面に配置された最表面層とを含み、上記第2拘束層及び上記最表面層は、いずれも、上記金属酸化物を含有し、上記最表面層中の上記金属酸化物の含有比率を $\times 1$ 、上記第2拘束層中の上記金属酸化物の含有比率を $\times 2$ としたとき、 $\times 1 > \times 2$ を満たす。

[0013] 上記実施形態のように、金属酸化物を含有する第2拘束層が基体層に接していると、焼成時における基体層の平面方向の収縮をさらに抑制することができる。

[0014] さらに、上記実施形態では、保護層を第2拘束層及び最表面層の少なくとも2層構造とし、第2拘束層中の金属酸化物の含有比率よりも最表面層中の金属酸化物の含有比率を高くすることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における金属酸化物の含有比率を高くすることができる。

[0015] 上記実施形態においては、上記最表面層の熱膨張係数を $\alpha 1 2$ 、上記第2拘束層の熱膨張係数を $\alpha 2 3$ としたとき、 $\alpha 1 2 < \alpha 2 3$ を満たすことが好ましい。

第2拘束層の熱膨張係数よりも最表面層の熱膨張係数を低くすることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における熱膨張係数を低くすることができる。

[0016] 上記実施形態では、上記第2拘束層には、配線導体が設けられており、上記

保護層は、上記第2拘束層上の配線導体の周縁を覆うように上記第2拘束層上に配置された被覆セラミック層をさらに含むことが好ましい。

いわゆるフレーミング層と呼ばれる被覆セラミック層を設けることにより、多層セラミック基板表面上の端子電極にめっき処理を行い、積層コンデンサ等のチップ部品を実装した状態において、部品を剥がそうとする外力をかけた際の応力を実際の電極端部以外に分散させることができ、実装チップ部品の固着強度を高めることができる。

[0017] 本発明の多層セラミック基板の一実施形態では、上記保護層は、上記基体層に接する第2拘束層のみからなり、上記第2拘束層は、上記金属酸化物を含有し、上記第2拘束層の表面に、上記金属酸化物の含有比率が第2拘束層の他の領域よりも高い領域が設けられている。

上記実施形態では、保護層を第2拘束層の1層構造とし、金属酸化物の含有比率が第2拘束層の他の領域よりも相対的に高い領域を第2拘束層の表面に設けることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における金属酸化物の含有比率を高くすることができる。

[0018] 上記実施形態においては、上記第2拘束層の表面に、熱膨張係数が第2拘束層の他の領域よりも低い領域が設けられていることが好ましい。

熱膨張係数が第2拘束層の他の領域よりも相対的に低い領域を第2拘束層の表面に設けることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における熱膨張係数を低くすることができる。

[0019] 本発明の多層セラミック基板の一実施形態では、上記保護層は、上記基体層に接する第2拘束層と、上記第2拘束層上に配置された被覆セラミック層とを含み、上記第2拘束層には、配線導体が設けられており、上記被覆セラミック層は、上記第2拘束層上の配線導体の周縁を覆うように最表面に配置されており、上記被覆セラミック層は、上記金属酸化物を含有し、上記被覆セラミック層の表面に、上記金属酸化物の含有比率が被覆セラミック層の他の領域よりも高い領域が設けられている。

上記実施形態では、保護層を第2拘束層及び被覆セラミック層の少なくとも

2層構造とし、金属酸化物の含有比率が被覆セラミック層の他の領域よりも相対的に高い領域を被覆セラミック層の表面に設けることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における金属酸化物の含有比率を高くすることができる。

[0020] 上記実施形態においては、上記被覆セラミック層の表面に、熱膨張係数が被覆セラミック層の他の領域よりも低い領域が設けられていることが好ましい。

熱膨張係数が被覆セラミック層の他の領域よりも相対的に低い領域を被覆セラミック層の表面に設けることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における熱膨張係数を低くすることができる。

[0021] 本発明の多層セラミック基板においては、上記保護層の中心部における上記金属酸化物の含有比率を X_3 としたとき、 $X_1 > X_3 > X_2$ を満たすことが好ましい。

[0022] 本発明の多層セラミック基板においては、上記保護層の中心部における熱膨張係数を α_{33} としたとき、 $\alpha_{11} < \alpha_{33} < \alpha_{22}$ を満たすことが好ましい。

[0023] 本発明の多層セラミック基板においては、上記基体層中の上記金属酸化物の含有比率を Y としたとき、 $X_2 > Y$ を満たすことが好ましい。

この場合、基体層中の低温焼結セラミック材料の含有比率が相対的に高くなるため、低温焼結セラミック材料が焼結されやすく、基体層を緻密にすることができる。

[0024] 本発明の多層セラミック基板においては、上記基体層の熱膨張係数を β としたとき、 $\alpha_{22} < \beta$ を満たすことが好ましい。

[0025] 本発明の多層セラミック基板において、上記金属酸化物は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方であることが好ましい。

アルミナはモース硬さが高く、化学的にも安定であることから、保護層を構成する金属酸化物として好ましい。また、シリカはアルミナよりモース硬さが低い、化学的安定性に優れており、アルミナよりも低誘電率であること

から、高周波特性を要求されるセラミック部品の保護層を構成する金属酸化物として非常に好ましい。したがって、焼成後の多層セラミック基板の強度及び耐薬品性を高めることができる。なお、上記金属酸化物は、アルミナと基体層中のその他の含有成分との固溶体、もしくは反応による晶出物、シリカと基体層中のその他の含有成分との固溶体、もしくは反応による晶出物、アルミナ及びシリカと基体層中のその他の含有成分との固溶体、もしくは反応による晶出物であってもよい。

[0026] 本発明の多層セラミック基板は、上記基体層、上記第1拘束層及び上記保護層の少なくとも1つに設けられた配線導体をさらに備えることが好ましい。この場合、半導体チップ部品等のチップ部品を搭載し、これらの電子部品を相互に配線するための多層セラミック基板として好適に使用することができる。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、平面方向の収縮が抑制されるとともに、表面の機械的強度が高い多層セラミック基板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]図1は、本発明の第1実施形態に係る多層セラミック基板を模式的に示す断面図である。

[図2]図2は、図1に示す多層セラミック基板の製造途中で作製される生の積層体を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、本発明の第2実施形態に係る多層セラミック基板を模式的に示す断面図である。

[図4]図4は、図3に示す多層セラミック基板の製造途中で作製される生の積層体を模式的に示す断面図である。

[図5]図5は、本発明の第3実施形態に係る多層セラミック基板を模式的に示す断面図である。

[図6]図6は、図5に示す多層セラミック基板の製造途中で作製される生の積層体を模式的に示す断面図である。

[図7]図7は、本発明の第4実施形態に係る多層セラミック基板を模式的に示す断面図である。

[図8]図8は、図7に示す多層セラミック基板の製造途中で作製される生の積層体を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の多層セラミック基板について説明する。

しかしながら、本発明は、以下の構成に限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。

以下において記載する本発明の個々の望ましい構成を2つ以上組み合わせたものもまた本発明である。

[0030] 以下に示す各実施形態は例示であり、異なる実施形態で示した構成の部分的な置換又は組み合わせが可能であることは言うまでもない。第2実施形態以降では、第1実施形態と共通の事項についての記述は省略し、異なる点についてのみ説明する。特に、同様の構成による同様の作用効果については、実施形態毎には逐次言及しない。

[0031] [第1実施形態]

本発明の第1実施形態では、保護層は2層構造であり、基体層に接する第2拘束層と、最表面に配置された最表面層とからなる。

[0032] 図1は、本発明の第1実施形態に係る多層セラミック基板を模式的に示す断面図である。

図1に示す多層セラミック基板10は、積層された基体層1a、1b、1c及び1dと、基体層1a～1dの間に配置された第1拘束層11a、11b及び11cと、それぞれ基体層1a及び1dに接するように表面に配置された保護層15a及び15bと、を備えている。保護層15aは、基体層1aに接する第2拘束層12aと、最表面に配置された最表面層13aとからなり、保護層15bは、基体層1dに接する第2拘束層12bと、最表面に配置された最表面層13bとからなる。

[0033] 図1では、基体層1a～1dの各々の間に第1拘束層11a～11cが配置

されているが、基体層の間に第1拘束層が配置されていない箇所があってもよい。また、図1では、多層セラミック基板10の両方の表面に保護層15a及び15bが配置されているが、一方の表面のみに保護層が配置されていてもよい。

[0034] さらに、多層セラミック基板10は、基体層1a～1d、第1拘束層11a～11c及び保護層15a～15bに設けられた配線導体を備えている。配線導体は、多層セラミック基板10の外表面上に設けられる外部導体膜16、多層セラミック基板10の内部において第1拘束層11a～11c及び第2拘束層12bの主面に沿って設けられる内部導体膜17、並びに、基体層1a～1d、第1拘束層11a～11c及び保護層15a～15bの厚み方向に貫通するように設けられるビアホール導体18から構成される。

[0035] 図1に示す多層セラミック基板10の構造は一例にすぎず、積層数や配線導体の配置等については種々に変更することができる。

[0036] 配線導体は、金、銀及び銅から選ばれる少なくとも1種を導電材料として含むことが好ましく、銀又は銅を含むことがより好ましい。金、銀及び銅は、低抵抗であるため、特に、多層セラミック基板が高周波用途である場合に適している。

[0037] 本発明の多層セラミック基板において、基体層は、低温焼結セラミック材料を含有する。

低温焼結セラミック材料とは、セラミック材料のうち、1000℃以下の焼成温度で焼結可能であり、銀や銅との同時焼成が可能である材料を意味する。

[0038] 基体層に含有される低温焼結セラミック材料としては、例えば、クォーツやアルミナ、フォルステライト等のセラミック材料にホウ珪酸ガラスを混合してなるガラス複合系低温焼結セラミック材料、 $ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系の結晶化ガラスを用いた結晶化ガラス系低温焼結セラミック材料、 $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系セラミック材料や $Al_2O_3-CaO-SiO_2-MgO-B_2O_3$ 系セラミック材料等を用いた非ガラス系低温焼結セラミッ

ク材料等が挙げられる。

[0039] 本発明の多層セラミック基板において、第1拘束層及び保護層は、いずれも、低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物を含有する。第1拘束層及び保護層では、基体層に含有される材料の一部が浸透することによって金属酸化物が固着された状態にあることが好ましい。

[0040] 本発明の第1実施形態では、保護層を構成する第2拘束層及び最表面層は、いずれも、上記金属酸化物を含有する。

[0041] 低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物としては、例えば、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカ、五酸化ニオブ、五酸化タンタル、マグネシア等が挙げられ、中でもアルミナ及びシリカが好ましい。これらの金属酸化物は、セラミック部品の高周波特性を考慮して、1種のみを用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

[0042] 本発明の多層セラミック基板において、第1拘束層及び保護層に含有される金属酸化物は、すべて同じ種類であることが好ましく、アルミナ及びシリカの少なくとも一方であることがより好ましく、アルミナであることがさらに好ましい。

[0043] 本発明の多層セラミック基板において、第1拘束層は、上記金属酸化物に加えて、ガラスを含有することが好ましい。また、保護層は、上記金属酸化物に加えて、ガラスを含有していてもよい。第1拘束層及び保護層がガラスを含有する場合、第1拘束層及び保護層に含有されるガラスとしては、例えば、 $B-Si-M$ （Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属）系ガラス等が挙げられる。

[0044] 本発明の多層セラミック基板においては、保護層の表面部における金属酸化物の含有比率を $X1$ 、保護層の基体層との境界部における金属酸化物の含有比率を $X2$ としたとき、 $X1 > X2$ を満たす。すなわち、保護層の基体層との境界部における金属酸化物の含有比率よりも、保護層の表面部における金属酸化物の含有比率が高い。

- [0045] 金属酸化物の含有比率は、測定対象の領域に対して、FE-EDX（装置名：日本電子製 JXA-8530F）を用いてマッピング分析を行い、金属酸化物（例えば Al_2O_3 もしくは SiO_2 ）が存在している部分の面積比率を求めることにより算出する。
- [0046] また、保護層の表面部における熱膨張係数を α_{11} 、保護層の基体層との境界部における熱膨張係数を α_{22} としたとき、 $\alpha_{11} < \alpha_{22}$ を満たすことが好ましい。すなわち、保護層の基体層との境界部における熱膨張係数よりも、保護層の表面部における熱膨張係数が低いことが好ましい。
- [0047] 熱膨張係数は、熱機械分析（TMA）により、室温から 500°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で測定した値として得られる。
- [0048] 「保護層の表面部」とは、保護層の最表面から、保護層の厚み方向に厚み $1/10$ までの領域を意味する。ただし、保護層を構成する複数の層が上記領域に存在する場合には、保護層の最表面に位置する層のみを意味する。
- 同様に、「保護層の基体層との境界部」とは、保護層の基体層との境界面から、保護層の厚み方向に厚み $1/10$ までの領域を意味する。ただし、保護層を構成する複数の層が上記領域に存在する場合には、保護層の基体層との境界面に位置する層のみを意味する。
- [0049] 本発明の第1実施形態では、保護層が第2拘束層及び最表面層の2層構造であり、最表面層中の金属酸化物の含有比率を x_1 、第2拘束層中の金属酸化物の含有比率を x_2 としたとき、 $x_1 > x_2$ を満たすことにより、 $x_1 > x_2$ を満たしている。すなわち、第2拘束層中の金属酸化物の含有比率よりも最表面層中の金属酸化物の含有比率を高くすることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における金属酸化物の含有比率を高くしている。
- [0050] また、各層中の金属酸化物の含有比率を変更することによって、各層の熱膨張係数を調整することができる。例えば、第2拘束層中の金属酸化物の含有比率よりも最表面層中の金属酸化物の含有比率を高くすることにより、第2拘束層の熱膨張係数よりも最表面層の熱膨張係数を低くすることができる。
- 本発明の第1実施形態では、最表面層の熱膨張係数を α_{12} 、第2拘束層の

熱膨張係数を α_{23} としたとき、 $\alpha_{12} < \alpha_{23}$ を満たすことにより、 $\alpha_{11} < \alpha_{22}$ を満たすことが好ましい。すなわち、第2拘束層の熱膨張係数よりも最表面層の熱膨張係数を低くすることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における熱膨張係数を低くすることが好ましい。

[0051] 最表面層中の金属酸化物の含有比率は、最表面層の厚みが保護層の厚みの $1/10$ 以上である場合には、「保護層の表面部」に該当する領域における金属酸化物の含有比率を測定し、一方、最表面層の厚みが保護層の厚みの $1/10$ 未満である場合には、最表面層全体における金属酸化物の含有比率を測定することにより求めることができる。

また、第2拘束層中の金属酸化物の含有比率は、第2拘束層の厚みが保護層の厚みの $1/10$ 以上である場合には、「保護層の基体層との境界部」に該当する領域における金属酸化物の含有比率を測定し、一方、第2拘束層の厚みが保護層の厚みの $1/10$ 未満である場合には、第2拘束層全体における金属酸化物の含有比率を測定することにより求めることができる。熱膨張係数についても、上記と同様に求めることができる。

[0052] 本発明の多層セラミック基板においては、保護層の中心部における金属酸化物の含有比率を X_3 としたとき、 $X_1 > X_3 > X_2$ を満たすことが好ましい。すなわち、保護層の基体層との境界部から表面部に向かって、金属酸化物の含有比率が高いことが好ましい。

[0053] また、保護層の中心部における熱膨張係数を α_{33} としたとき、 $\alpha_{11} < \alpha_{33} < \alpha_{22}$ を満たすことが好ましい。すなわち、保護層の基体層との境界部から表面部に向かって、熱膨張係数が低いことが好ましい。

[0054] 「保護層の中心部」とは、保護層の厚み（被覆セラミック層の厚みを除く）が半分となる面から、表面に向かって保護層の厚み方向に厚み $1/20$ （被覆セラミック層の厚みを除く）までの領域、及び、基体層に向かって保護層の厚み方向に厚み $1/20$ （被覆セラミック層の厚みを除く）までの領域を合わせた領域を意味する。ただし、保護層を構成する複数の層が上記領域に存在する場合には、保護層の厚み（被覆セラミック層の厚みを除く）が半分

となる面に位置する層のみを意味する。

[0055] 本発明の多層セラミック基板においては、基体層中の金属酸化物の含有比率を Y としたとき、 $X2 > Y$ を満たすことが好ましい。すなわち、基体層中の金属酸化物の含有比率よりも、保護層の基体層との境界部における金属酸化物の含有比率が高いことが好ましい。

なお、基体層中の金属酸化物の含有比率 Y の値は、 0 であってもよい。

[0056] 基体層中の金属酸化物の含有比率は、基体層の保護層との境界面から、基体層の厚み方向に厚み $1/10$ までの領域における金属酸化物の含有比率を測定することにより求めることができる。

[0057] また、基体層の熱膨張係数を β としたとき、 $\alpha22 < \beta$ を満たすことが好ましい。すなわち、基体層の熱膨張係数よりも、保護層の基体層との境界部における熱膨張係数が低いことが好ましい。

[0058] 第1拘束層中の金属酸化物の含有比率は特に限定されないが、第2拘束層中の金属酸化物の含有比率と同じであることが好ましい。

[0059] 第1拘束層中の金属酸化物の含有比率は、第1拘束層の保護層との境界面から、第1拘束層の厚み方向に厚み $1/10$ までの領域における金属酸化物の含有比率を測定することにより求めることができる。

[0060] 第1拘束層の熱膨張係数は特に限定されないが、第2拘束層の熱膨張係数と同じであることが好ましい。

[0061] 第2拘束層の厚みは特に限定されないが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0062] 最表面層の厚みは特に限定されないが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0063] 基体層の厚みは特に限定されないが、 $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、また、 $150\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0064] 第1拘束層の厚みは特に限定されないが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ま

しく、また、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。第1拘束層の厚みは、第2拘束層の厚みと同じでもよいし、異なってもよい。

[0065] 図1に示す多層セラミック基板10は、好ましくは、以下のように製造される。

図2は、図1に示す多層セラミック基板の製造途中で作製される生の積層体を模式的に示す断面図である。図1に示す多層セラミック基板10は、図2に示す生の積層体100を焼成することによって得られる。

[0066] 図2に示す生の積層体100は、積層された基体グリーン層101a、101b、101c及び101dを備えている。基体グリーン層101a～101dは、焼成後において、基体層1a～1dとなるものである。

[0067] また、生の積層体100は、基体グリーン層101a～101dの間に配置された第1拘束グリーン層111a、111b及び111cと、それぞれ基体グリーン層101a及び101dに接するように表面に配置された保護グリーン層115a及び115bと、を備えている。保護グリーン層115aは、基体グリーン層101aに接する第2拘束グリーン層112aと、最表面に配置された最表面グリーン層113aとからなり、保護グリーン層115bは、基体グリーン層101dに接する第2拘束グリーン層112bと、最表面に配置された最表面グリーン層113bとからなる。第1拘束グリーン層111a～111cは、焼成後において、第1拘束層11a～11cとなるものである。第2拘束グリーン層112a～112b、最表面グリーン層113a～113b及び保護グリーン層115a～115bは、焼成後において、それぞれ第2拘束層12a～12b、最表面層13a～13b及び保護層15a～15bとなるものである。

[0068] さらに、生の積層体100は、基体グリーン層101a～101d、第1拘束グリーン層111a～111c及び保護グリーン層115a～115bに設けられた配線導体を備えている。配線導体としては、上述したように、外部導体膜16、内部導体膜17及びビアホール導体18があり、この段階では、未焼結の導体ペーストから構成されている。

[0069] 生の積層体 100 は、例えば、以下の方法によって作製することができる。

[0070] まず、基体グリーン層 101 a ~ 101 d となる基体グリーンシート、第 1 拘束グリーン層 111 a ~ 111 c となる第 1 拘束グリーンシート及び第 2 拘束グリーン層 112 a ~ 112 b となる第 2 拘束グリーンシートを準備する。

[0071] 基体グリーンシートは、未焼結の低温焼結セラミック材料として、例えばアルミナとホウケイ酸系ガラスとを混合したガラスセラミックや、焼成中にガラス成分を生成する Ba-AI-Si-O 系セラミックの原料となる粉末と、有機バインダと溶剤とを含有するスラリーを、ドクターブレード法等によってシート状に成形したものである。上記スラリーには、分散剤、可塑剤等の種々の添加剤が含有されていてもよい。

[0072] 第 1 拘束グリーンシート及び第 2 拘束グリーンシートは、いずれも、低温焼結セラミック粉末の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物として、例えばアルミナ粉末と、有機バインダと溶剤とを含有するスラリーを、ドクターブレード法等によってシート状に成形したものである。上記スラリーには、金属酸化物に加えてガラスが含有されていてもよく、さらに、分散剤、可塑剤等の種々の添加剤が含有されていてもよい。

なお、第 1 拘束グリーンシート及び第 2 拘束グリーンシートは、同一のスラリーを用いて作製することが好ましい。

[0073] 各スラリーに含有される有機バインダとしては、例えば、ブチラール樹脂（ポリビニルブチラール）、アクリル樹脂、メタクリル樹脂等を用いることができる。溶剤としては、例えば、トルエン、イソプロピルアルコール等のアルコール等を用いることができる。可塑剤としては、例えば、ジ-n-ブチルフタレート等を用いることができる。

[0074] 次に、所定のグリーンシートに配線導体を形成する。その後、第 1 拘束グリーンシートが基体グリーンシートの間に配置されるように基体グリーンシート及び第 1 拘束グリーンシートを積層し、さらに、基体グリーンシートに接するように第 2 拘束グリーンシートを表面に配置した後、圧着する。

圧着は、例えば、温度：50℃以上80℃以下、圧力：20MPa以上200MPa以下の条件で行われる。

[0075] 配線導体は、導体ペーストを付与することによって形成することができる。なお、配線導体を形成する順序は特に限定されるものではなく、所定のグリーンシートに配線導体を形成した後に各グリーンシートを積層してもよいし、グリーンシートに配線導体を形成しながら各グリーンシートを積層してもよい。

外部導体膜16及び内部導体膜17は、例えば、スクリーン印刷によって、基体グリーンシート、第1拘束グリーンシート又は第2拘束グリーンシートの上に導体ペーストを印刷することにより形成することができる。他方、ビアホール導体18は、例えば、基体グリーンシート、第1拘束グリーンシート及び第2拘束グリーンシートに貫通孔を設け、この貫通孔内に導体ペーストを充填することにより形成することができる。

配線導体を形成するための導体ペーストとしては、上述した銅等の導電材料と、有機バインダと溶剤等とを含有するペーストを好適に使用することができる。

[0076] 続いて、第2拘束グリーンシート上に最表面グリーン層113a～113bを形成する。以上により、図2に示すような生の積層体100が得られる。

[0077] 最表面グリーン層を形成する方法としては、例えば、スクリーン印刷によって、最表面グリーン層を形成するためのペーストを第2拘束グリーンシート上に印刷する方法等が挙げられる。

最表面グリーン層を形成するためのペーストとしては、第1拘束層及び第2拘束層に含有される金属酸化物と、有機バインダと溶剤等とを含有するペーストを好適に使用することができる。上記ペーストには、金属酸化物に加えてガラスが含有されていてもよい。

[0078] 上記の方法によって第2拘束グリーン層及び最表面グリーン層を形成する場合、第2拘束グリーン層中の金属酸化物の含有比率よりも最表面グリーン層中の金属酸化物の含有比率を高くする。これにより、焼成後において、第2

拘束層中の金属酸化物の含有比率よりも最表面層中の金属酸化物の含有比率を高くすることができるため、保護層の基体層との境界部よりも表面部における金属酸化物の含有比率を高くすることができる。

[0079] また、第2拘束グリーン層中の金属酸化物の含有比率よりも最表面グリーン層中の金属酸化物の含有比率を高くすることにより、第2拘束グリーン層の熱膨張係数よりも最表面グリーン層の熱膨張係数を低くすることができる。これにより、焼成後において、第2拘束層の熱膨張係数よりも最表面層の熱膨張係数を低くすることができるため、保護層の基体層との境界部よりも表面部における熱膨張係数を低くすることができる。

[0080] 最後に、低温焼結セラミック材料が焼結する条件下で生の積層体100を焼成することによって、図1に示すような多層セラミック基板10を得ることができる。

焼成は、例えば、温度：850℃以上1050℃以下、時間：30分以上90分以下、雰囲気：大気雰囲気又は低酸素雰囲気の条件で行われる。

[0081] 上述の焼成工程において、第1拘束グリーン層及び第2拘束グリーン層は、それ自身、実質的に収縮しない。そのため、第1拘束グリーン層及び第2拘束グリーン層は、基体グリーン層に対して、平面方向での収縮を抑制する拘束力を及ぼす。そのため、基体グリーン層では、平面方向での収縮が抑制されながら、低温焼結セラミック材料が焼結し、実質的に厚み方向にのみ収縮し、基体層が形成される。他方、第1拘束グリーン層及び第2拘束グリーン層においては、基体グリーン層に含まれていたガラス等の材料の一部が浸透することによって、金属酸化物が固着された状態にある第1拘束層及び第2拘束層が形成される。その結果、多層セラミック基板の平面方向に対する寸法精度を高めることができる。

[0082] さらに、保護層の最表面に位置する最表面層中の金属酸化物の含有比率は、基体層と接する第2拘束層中の金属酸化物の含有比率よりも高いため、保護層の表面部におけるガラス成分の含有比率を相対的に少なくすることができる。その結果、多層セラミック基板の表面に含まれるガラス成分の溶出によ

る機械的強度の低下を防止することができるため、多層セラミック基板の表面の機械的強度を高めることができる。

[0083] また、保護層の最表面に位置する最表面層の熱膨張係数が、基体層と接する第2拘束層の熱膨張係数よりも低いと、基板表面に圧縮応力が生じる。基板に外力が加わる場合、この圧縮応力によって外力が緩和されるため、多層セラミック基板の表面の機械的強度が高くなる。

[0084] なお、生の積層体100を作製する方法は、上記の方法に限定されるものではない。例えば、第1拘束グリーン層及び第2拘束グリーン層を形成する方法としては、第1拘束グリーン層及び第2拘束グリーン層となるスラリーを準備し、このスラリーを基体グリーンシート上に塗布する方法等であってもよい。また、最表面グリーン層を形成する方法としては、最表面グリーン層となる最表面グリーンシートを準備し、第2拘束グリーンシート上に配置する方法等であってもよい。

[0085] 上述の方法により得られた多層セラミック基板には、必要に応じて、例えば外部導体膜へのNi及び／又はAu無電解めっきのような表面処理が施され、次いで、所望の電子部品が、外部導体膜と電氣的に接続されるように、多層セラミック基板上に実装される。

多層セラミック基板上に実装される電子部品としては、例えば、トランジスタ、IC、LSI等の能動素子、チップコンデンサ、チップ抵抗、チップサージミスタ、チップインダクタ等の受動素子が挙げられる。

[0086] [第2実施形態]

本発明の第2実施形態では、保護層は3層構造であり、基体層に接する第2拘束層と、第2拘束層上に配置された被覆セラミック層と、最表面に配置された最表面層とからなる。

[0087] 図3は、本発明の第2実施形態に係る多層セラミック基板を模式的に示す断面図である。

図3に示す多層セラミック基板20は、積層された基体層1a～1dと、基体層1a～1dの間に配置された第1拘束層11a～11cと、それぞれ基

体層 1 a 及び 1 d に接するように表面に配置された保護層 2 5 a 及び 2 5 b と、を備えている。保護層 2 5 a は、基体層 1 a に接する第 2 拘束層 2 2 a と、第 2 拘束層 2 2 a 上に配置された被覆セラミック層 2 4 a と、最表面に配置された最表面層 2 3 a とからなり、保護層 2 5 b は、基体層 1 d に接する第 2 拘束層 2 2 b と、第 2 拘束層 2 2 b 上に配置された被覆セラミック層 2 4 b と、最表面に配置された最表面層 2 3 b とからなる。

[0088] 図 3 では、第 2 拘束層 2 2 a に配線導体（外部導体膜 1 6 及びビアホール導体 1 8）が設けられており、被覆セラミック層 2 4 a は、第 2 拘束層 2 2 a 上の外部導体膜 1 6 及びビアホール導体 1 8 の周縁を覆うように配置されている。第 2 拘束層 2 2 a 上の外部導体膜 1 6 及びビアホール導体 1 8 の一部（中央部）は露出している。また、図 3 に示すように、最表面層 2 3 a は、被覆セラミック層 2 4 a 上にのみ配置されていることが好ましい。

[0089] 図 3 では、第 2 拘束層 2 2 b 上に配線導体が設けられていないが、配線導体が設けられていてもよい。その場合、被覆セラミック層 2 4 b は、第 2 拘束層 2 2 b 上の配線導体の周縁を覆うように配置され、最表面層 2 3 b は、被覆セラミック層 2 4 b 上にのみ配置されていることが好ましい。

また、第 2 拘束層 2 2 b 上に被覆セラミック層 2 4 b が配置されていなくてもよい。

[0090] 本発明の第 2 実施形態では、第 1 実施形態と同様、保護層を構成する第 2 拘束層及び最表面層は、いずれも、低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物を含有する。

本実施形態では、保護層が第 2 拘束層、被覆セラミック層及び最表面層の 3 層構造であるものの、第 1 実施形態と同様、 $x_1 > x_2$ を満たすことにより、 $X_1 > X_2$ を満たしている。また、 $\alpha_{12} < \alpha_{23}$ を満たすことにより、 $\alpha_{11} < \alpha_{22}$ を満たすことが好ましい。

[0091] 本発明の第 2 実施形態において、第 2 拘束層及び最表面層に含有される金属酸化物の種類、第 2 拘束層の好ましい厚み、並びに、最表面層の好ましい厚みは、第 1 実施形態と同じである。

[0092] 本発明の第2実施形態において、被覆セラミック層は、セラミック材料を含有することが好ましい。

被覆セラミック層に含有されるセラミック材料は、低温焼結セラミック材料であることが好ましい。この場合、被覆セラミック層に含有されるセラミック材料は、基体層に含有される低温焼結セラミック材料と同一であっても異なっているが、基体層に含有される低温焼結セラミック材料と同一であることが好ましい。

[0093] また、被覆セラミック層は、低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物を含有してもよい。

被覆セラミック層に含有される金属酸化物は、第1拘束層、第2拘束層及び最表面層に含有される金属酸化物と同一であることが好ましく、アルミナ及びシリカの少なくとも一方であることがより好ましく、アルミナであることがさらに好ましい。

[0094] 被覆セラミック層中の金属酸化物の含有比率は特に限定されないが、基体層中の金属酸化物の含有比率と同じであることが好ましい。

[0095] 被覆セラミック層中の金属酸化物の含有比率は、被覆セラミック層の第2拘束層との境界面から、表面に向かって被覆セラミック層の厚み方向に厚み1/10までの領域における金属酸化物の含有比率を測定することにより求めることができる。

[0096] 被覆セラミック層の熱膨張係数は特に限定されないが、基体層の熱膨張係数と同じであることが好ましい。

[0097] 被覆セラミック層の厚みは特に限定されないが、0.5 μm 以上であることが好ましく、1 μm 以上であることがより好ましく、また、30 μm 以下であることが好ましく、20 μm 以下であることがより好ましい。

[0098] 図3に示す多層セラミック基板20は、好ましくは、以下のように製造される。

図4は、図3に示す多層セラミック基板の製造途中で作製される生の積層体を模式的に示す断面図である。図3に示す多層セラミック基板20は、図4

に示す生の積層体200を焼成することによって得られる。

[0099] 図4に示す生の積層体200は、基体グリーン層101a～101dの間に配置された第1拘束グリーン層111a～111cと、それぞれ基体グリーン層101a及び101dに接するように表面に配置された保護グリーン層125a及び125bと、を備えている。保護グリーン層125aは、基体グリーン層101aに接する第2拘束グリーン層122aと、第2拘束グリーン層122a上に配置された被覆グリーン層124aと、最表面に配置された最表面グリーン層123aとからなり、保護グリーン層125bは、基体グリーン層101dに接する第2拘束グリーン層122bと、第2拘束グリーン層122b上に配置された被覆グリーン層124bと、最表面に配置された最表面グリーン層123bとからなる。被覆グリーン層124a～124bは、焼成後において、被覆セラミック層24a～24bとなるものである。

[0100] 生の積層体200は、例えば、以下の方法によって作製することができる。

[0101] まず、第1実施形態と同様の方法によって、基体グリーン層101a～101dとなる基体グリーンシート、第1拘束グリーン層111a～111cとなる第1拘束グリーンシート及び第2拘束グリーン層122a～122bとなる第2拘束グリーンシートを準備する。次に、所定のグリーンシートに配線導体を形成した後、各グリーンシートを積層圧着する。

[0102] 続いて、第2拘束グリーンシート上の配線導体の周縁を覆うように、第2拘束グリーンシート上に被覆グリーン層124a～124bを形成する。

[0103] 被覆グリーン層を形成する方法としては、スクリーン印刷によって、被覆グリーン層を形成するためのペーストを第2拘束グリーンシート上に印刷する方法等が挙げられる。

被覆グリーン層を形成するためのペーストとしては、基体層に含有される低温焼結セラミック材料と、有機バインダと溶剤等とを含有するペーストを好適に使用することができる。上記ペーストには、第1拘束層及び第2拘束層に含有される金属酸化物が含有されていてもよい。

[0104] そして、被覆グリーン層 1 2 4 a ~ 1 2 4 b 上に最表面グリーン層 1 2 3 a ~ 1 2 3 b を形成する。以上により、図 4 に示すような生の積層体 2 0 0 が得られる。

なお、最表面グリーン層を形成する際には、被覆グリーン層を形成する際に使用したパターンと同一のパターンで印刷することが好ましい。これにより、最表面グリーン層を被覆グリーン層上にのみ形成することができる。

[0105] 最後に、低温焼結セラミック材料が焼結する条件下で生の積層体 2 0 0 を焼成することによって、図 3 に示すような多層セラミック基板 2 0 を得ることができる。

[0106] 本発明の第 2 実施形態においても、第 1 実施形態と同様、多層セラミック基板の平面方向に対する寸法精度を高めることができるとともに、多層セラミック基板の表面の機械的強度を高めることができる。

さらに、本発明の第 2 実施形態においては、被覆セラミック層を設けることにより、多層セラミック基板表面上の端子電極にめっき処理を行い、積層コンデンサ等のチップ部品を実装した状態において、部品を剥がそうとする外力をかけた際の応力を実際の電極端部以外に分散させることができ、実装チップ部品の固着強度を高めることができる。

[0107] [第 3 実施形態]

本発明の第 3 実施形態では、保護層は 1 層構造であり、基体層に接する第 2 拘束層のみからなる。

[0108] 図 5 は、本発明の第 3 実施形態に係る多層セラミック基板を模式的に示す断面図である。

図 5 に示す多層セラミック基板 3 0 は、積層された基体層 1 a ~ 1 d と、基体層 1 a ~ 1 d の間に配置された第 1 拘束層 1 1 a ~ 1 1 c と、それぞれ基体層 1 a 及び 1 d に接するように表面に配置された保護層 3 5 a 及び 3 5 b と、を備えている。保護層 3 5 a は、基体層 1 a に接する第 2 拘束層 3 2 a のみからなり、保護層 3 5 b は、基体層 1 d に接する第 2 拘束層 3 2 b のみからなる。保護層 3 5 a 及び 3 5 b は、いずれも、最表面に配置されている

。

[0109] 図5では、保護層35aを構成する第2拘束層32aの表面に、金属酸化物の含有比率が第2拘束層32aの他の領域 $\beta 1$ よりも相対的に高い領域 $\alpha 1$ が設けられている。同様に、保護層35bを構成する第2拘束層32bの表面に、金属酸化物の含有比率が第2拘束層32bの他の領域 $\beta 2$ よりも相対的に高い領域 $\alpha 2$ が設けられている。

[0110] 図5では、保護層35aを構成する第2拘束層32aの表面に、熱膨張係数が第2拘束層32aの他の領域 $\beta 1$ よりも相対的に低い領域 $\alpha 1$ が設けられていることが好ましい。同様に、保護層35bを構成する第2拘束層32bの表面に、熱膨張係数が第2拘束層32bの他の領域 $\beta 2$ よりも相対的に低い領域 $\alpha 2$ が設けられていることが好ましい。

[0111] 本発明の第3実施形態では、保護層を構成する第2拘束層は、低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物を含有する。本実施形態では、保護層が第2拘束層の1層構造であり、第2拘束層内に金属酸化物の濃度分布を設けることにより、 $X 1 > X 2$ を満たしている。すなわち、金属酸化物の含有比率が第2拘束層の他の領域よりも相対的に高い領域を第2拘束層の表面に設けることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における金属酸化物の含有比率を高くしている。

[0112] また、第2拘束層内に金属酸化物の濃度分布を設けることにより、 $\alpha 1 1 < \alpha 2 2$ を満たすことが好ましい。すなわち、熱膨張係数が第2拘束層の他の領域よりも相対的に低い領域を第2拘束層の表面に設けることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における熱膨張係数を低くすることが好ましい。

[0113] 本発明の第1実施形態と同様、保護層の中心部における金属酸化物の含有比率を $X 3$ としたとき、 $X 1 > X 3 > X 2$ を満たすことが好ましい。すなわち、保護層の基体層との境界部から表面部に向かって、金属酸化物の含有比率が高いことが好ましい。

[0114] また、保護層の中心部における熱膨張係数を $\alpha 3 3$ としたとき、 $\alpha 1 1 < \alpha$

$33 < \alpha 22$ を満たすことが好ましい。すなわち、保護層の基体層との境界部から表面部に向かって、熱膨張係数が低いことが好ましい。

[0115] 本発明の第3実施形態において、第2拘束層に含有される金属酸化物の種類、及び、第2拘束層の好ましい厚みは、第1実施形態と同じである。

[0116] 図5に示す多層セラミック基板30は、好ましくは、以下のように製造される。

図6は、図5に示す多層セラミック基板の製造途中で作製される生の積層体を模式的に示す断面図である。図5に示す多層セラミック基板30は、図6に示す生の積層体300を焼成することによって得られる。

[0117] 図6に示す生の積層体300は、基体グリーン層101a～101dの間に配置された複数の第1拘束グリーン層111a～111cと、基体グリーン層101aに接する第2拘束グリーン層132aと、基体グリーン層101dに接する第2拘束グリーン層132bと、を備えるとともに、最表面に第3拘束グリーン層150a及び150bを備えている。

[0118] 生の積層体300は、例えば、以下の方法によって作製することができる。

[0119] まず、第1実施形態と同様の方法によって、基体グリーン層101a～101dとなる基体グリーンシート、第1拘束グリーン層111a～111cとなる第1拘束グリーンシート及び第2拘束グリーン層132a～132bとなる第2拘束グリーンシートを準備する。

[0120] また、第3拘束グリーン層150a～150bとなる第3拘束グリーンシートを準備する。

第3拘束グリーンシートは、低温焼結セラミック粉末の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物として、例えばアルミナ粉末と、有機バインダと溶剤とを含有するスラリーを、ドクターブレード法等によってシート状に成形したものである。上記スラリーには、分散剤、可塑剤等の種々の添加剤が含有されていてもよい。

後述するように、焼成後は第3拘束グリーン層に由来する部分を除去すること、及び、焼成時に第3拘束グリーンシートを第2拘束グリーンシートと反

応させることを考慮すると、第3拘束グリーンシート中の金属酸化物の含有比率は、第2拘束グリーンシート中の金属酸化物の含有比率よりも高いことが好ましい。また、第3拘束グリーンシートの熱膨張係数は、第2拘束グリーンシートの熱膨張係数よりも低いことが好ましい。

[0121] 次に、所定のグリーンシートに配線導体を形成した後、各グリーンシートを積層圧着する。以上により、図6に示すような生の積層体300が得られる。

[0122] 続いて、低温焼結セラミック材料が焼結する条件下で生の積層体300を焼成する。

上述の焼成工程において、第2拘束グリーンシートと第3拘束グリーンシートとが反応し、第3拘束グリーンシートに含有される金属酸化物が第2拘束グリーンシートに拡散、浸透していくと考えられる。その結果、焼成後に得られる第2拘束層の表面に、金属酸化物の含有比率が第2拘束層の他の領域よりも相対的に高い領域が形成され、当該領域を含む第2拘束層が保護層となる。

[0123] また、焼成後に得られる第2拘束層の表面に、金属酸化物の含有比率が第2拘束層の他の領域よりも相対的に高い領域を形成することにより、熱膨張係数が第2拘束層の他の領域よりも相対的に低い領域を形成することができる。

[0124] その後、第3拘束グリーン層150a～150bに由来する部分を除去することによって、図5に示すような多層セラミック基板30を得ることができる。

[0125] 本発明の第3実施形態においても、第1実施形態と同様、多層セラミック基板の平面方向に対する寸法精度を高めることができるとともに、多層セラミック基板の表面の機械的強度を高めることができる。

[0126] [第4実施形態]

本発明の第4実施形態では、保護層は2層構造であり、基体層に接する第2拘束層と、第2拘束層上に配置された被覆セラミック層とからなる。

[0127] 図7は、本発明の第4実施形態に係る多層セラミック基板を模式的に示す断面図である。

図7に示す多層セラミック基板40は、積層された基体層1a～1dと、基体層1a～1dの間に配置された第1拘束層11a～11cと、それぞれ基体層1a及び1dに接するように表面に配置された保護層45a及び45bと、を備えている。保護層45aは、基体層1aに接する第2拘束層42aと、第2拘束層42a上に配置された被覆セラミック層44aとからなり、保護層45bは、基体層1dに接する第2拘束層42bと、第2拘束層42b上に配置された被覆セラミック層44bとからなる。被覆セラミック層44a及び44bは、いずれも、最表面に配置されている。

[0128] 図7では、第2拘束層42aに配線導体（外部導体膜16及びビアホール導体18）が設けられており、被覆セラミック層44aは、第2拘束層42a上の外部導体膜16及びビアホール導体18の周縁を覆うように配置されている。また、第1拘束層11a～11c及び第2拘束層42bの主面に沿って配線導体（内部導体膜17）が設けられている。

なお、図7では、第2拘束層42b上に配線導体が設けられていないが、配線導体が設けられていてもよい。その場合、被覆セラミック層44bは、第2拘束層42b上の配線導体の周縁を覆うように配置されていることが好ましい。

また、第2拘束層42b上に被覆セラミック層44bが設けられていなくてもよい。

[0129] 図7では、保護層45aを構成する被覆セラミック層44aの表面に、金属酸化物の含有比率が被覆セラミック層44aの他の領域 $\beta 3$ よりも相対的に高い領域 $\alpha 3$ が設けられている。同様に、保護層45bを構成する被覆セラミック層44bの表面に、金属酸化物の含有比率が被覆セラミック層44bの他の領域 $\beta 4$ よりも相対的に高い領域 $\alpha 4$ が設けられている。

[0130] 図7では、保護層45aを構成する被覆セラミック層44aの表面に、熱膨張係数が被覆セラミック層44aの他の領域 $\beta 3$ よりも相対的に低い領域 α

3が設けられていることが好ましい。同様に、保護層45bを構成する被覆セラミック層44bの表面に、熱膨張係数が被覆セラミック層44bの他の領域 $\beta 4$ よりも相対的に低い領域 $\alpha 4$ が設けられていることが好ましい。

[0131] 本発明の第4実施形態において、保護層を構成する第2拘束層は、低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物を含有する。第2拘束層に含有される金属酸化物の種類、及び第2拘束層の好ましい厚みは、第1実施形態と同じである。

[0132] 本発明の第4実施形態では、保護層を構成する被覆セラミック層は、低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物を含有する。

本実施形態では、保護層が第2拘束層及び被覆セラミック層の2層構造であり、被覆セラミック層内に金属酸化物の濃度分布を設けることにより、 $X1 > X2$ を満たしている。すなわち、金属酸化物の含有比率が被覆セラミック層の他の領域よりも相対的に高い領域を被覆セラミック層の表面に設けることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における金属酸化物の含有比率を高くしている。

具体的には、第2拘束層中の金属酸化物の含有比率よりも被覆セラミック層の表面における金属酸化物の含有比率を高くすることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における金属酸化物の含有比率を高くすることができる。

[0133] また、被覆セラミック層内に金属酸化物の濃度分布を設けることにより、 $\alpha 11 < \alpha 22$ を満たすことが好ましい。すなわち、熱膨張係数が被覆セラミック層の他の領域よりも相対的に低い領域を被覆セラミック層の表面に設けることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における熱膨張係数を低くすることが好ましい。

具体的には、第2拘束層の熱膨張係数よりも被覆セラミック層の表面における熱膨張係数を低くすることにより、保護層の基体層との境界部よりも表面部における熱膨張係数を低くすることが好ましい。

[0134] 本発明の第4実施形態において、被覆セラミック層に含有される金属酸化物の種類、及び、被覆セラミック層の好ましい厚みは、第2実施形態と同じである。また、第2実施形態と同様、被覆セラミック層は、セラミック材料を含むことが好ましい。

[0135] 図7に示す多層セラミック基板40は、好ましくは、以下のように製造される。

図8は、図7に示す多層セラミック基板の製造途中で作製される生の積層体を模式的に示す断面図である。図7に示す多層セラミック基板40は、図8に示す生の積層体400を焼成することによって得られる。

[0136] 図8に示す生の積層体400は、基体グリーン層101a～101dの間に配置された複数の第1拘束グリーン層111a～111cと、基体グリーン層101aに接する第2拘束グリーン層142aと、第2拘束グリーン層142a上に配置された被覆グリーン層144aと、基体グリーン層101dに接する第2拘束グリーン層142bと、第2拘束グリーン層142b上に配置された被覆グリーン層144bとを備えるとともに、最表面に第3拘束グリーン層150a及び150bを備えている。

[0137] 生の積層体400は、例えば、以下の方法によって作製することができる。

[0138] まず、第1実施形態と同様の方法によって、基体グリーン層101a～101dとなる基体グリーンシート、第1拘束グリーン層111a～111cとなる第1拘束グリーンシート及び第2拘束グリーン層142a～142bとなる第2拘束グリーンシートを準備する。

[0139] また、第3実施形態と同様の方法によって、及び第3拘束グリーン層150a～150bとなる第3拘束グリーンシートを準備する。第3実施形態で説明したように、第3拘束グリーンシート中の金属酸化物の含有比率は、第2拘束グリーンシート中の金属酸化物の含有比率よりも高いことが好ましい。また、第3拘束グリーンシートの熱膨張係数は、第2拘束グリーンシートの熱膨張係数よりも低いことが好ましい。

[0140] 次に、所定のグリーンシートに配線導体を形成した後、第3拘束グリーンシ

ート以外の各グリーンシートを積層する。

[0141] 続いて、第2実施形態と同様の方法によって、第2拘束グリーンシート上の配線導体の周縁を覆うように、第2拘束グリーンシート上に被覆グリーン層144a～144bを形成する。

[0142] その後、第3拘束グリーンシートを配置し、圧着する。以上により、図8に示すような生の積層体400が得られる。

[0143] そして、低温焼結セラミック材料が焼結する条件下で生の積層体400を焼成する。

上述の焼成工程において、被覆グリーンシートと第3拘束グリーンシートとが反応し、第3拘束グリーンシートに含有される金属酸化物が被覆グリーンシートに拡散、浸透していくと考えられる。その結果、焼成後に得られる被覆セラミック層の表面に、金属酸化物の含有比率が被覆セラミック層の他の領域よりも相対的に高い領域が形成され、当該領域を含む被覆セラミック層及び第2拘束層が保護層となる。このように形成される保護層においては、第2拘束層中の金属酸化物の含有比率よりも被覆セラミック層の表面における金属酸化物の含有比率が高くなる。

[0144] また、焼成後に得られる被覆セラミック層の表面に、金属酸化物の含有比率が被覆セラミック層の他の領域よりも相対的に高い領域を形成することにより、熱膨張係数が被覆セラミック層の他の領域よりも相対的に低い領域を形成することができる。このように形成される保護層においては、第2拘束層の熱膨張係数よりも被覆セラミック層の表面における熱膨張係数が低くなる。

[0145] 最後に、第3拘束グリーン層150a～150bに由来する部分を除去することによって、図7に示すような多層セラミック基板40を得ることができる。

[0146] 本発明の第4実施形態においても、第1実施形態と同様、多層セラミック基板の平面方向に対する寸法精度を高めることができるとともに、多層セラミック基板の表面の機械的強度を高めることができる。

さらに、本発明の第2実施形態と同様、被覆セラミック層を設けることにより、多層セラミック基板表面上の端子電極にめっき処理を行い、積層コンデンサ等のチップ部品を実装した状態において、部品を剥がそうとする外力をかけた際の応力を実際の電極端部以外に分散させることができ、実装チップ部品の固着強度を高めることができる。

[0147] 以上の実施形態では、保護層を構成する層のうち、基体層に接する層が第2拘束層である場合について説明した。しかし、本発明の多層セラミック基板において、基体層に接する層は第2拘束層でなくてもよく、例えば、被覆セラミック層であってもよい。

その他、本発明の多層セラミック基板においては、 $X1 > X2$ を満たす限り、保護層の構成を種々に変更することができる。保護層は、第2拘束層、被覆セラミック層及び最表面層以外の層を含んでいてもよく、例えば、金属酸化物を含有しない層を含んでいてもよい。

実施例

[0148] 以下、本発明の多層セラミック基板をより具体的に開示した実施例を示す。

なお、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

[0149] [多層セラミック基板の作製]

(実施例1)

セラミック材料の出発原料として SiO_2 、 BaCO_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CaCO_3 、 B_2O_3 、 MnCO_3 、 TiO_2 及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の各粉末を準備した。上記粉末に有機バインダ、分散剤及び可塑剤を加え、混合粉砕して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によってPETフィルム上にシート状に成形し、乾燥させることにより、基体グリーン層となる基体グリーンシートを作製した。

[0150] アルミナ粉末と、B-Si-Ba系ガラス粉末とを含む混合粉末に、有機バインダ、分散剤及び可塑剤を加え、混合粉砕して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によってPETフィルム上にシート状に成形し、乾燥させることにより、第1拘束グリーン層となる第1拘束グリー

ンシート、及び、第2拘束グリーン層となる第2拘束グリーンシートを作製した。

[0151] 平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末に、ガラス粉末及びワニス成分を混合し、3本ロールミルを用いて混合分散することにより、最表面グリーン層を形成するためのペーストを作製した。

アルミナ粉末の平均粒子径 D_{50} は、ベル・マイクロトラック社製の粒子径分布測定装置 MT 3300-EX を用いて、レーザー回折・散乱法で $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $1400\ \mu\text{m}$ 以下の範囲の粒子径分布を測定して粒子径の個数平均を算出した。

[0152] Cu 粉末にエチルセルロース及びテルペン系溶剤を混合し、3本ロールミルを用いて混合分散することにより、配線導体を形成するための導体ペーストを作製した。

[0153] スクリーン印刷によって、所定の基体グリーンシート、第1拘束グリーンシート及び第2拘束グリーンシート上に導体ペーストを印刷することにより、配線導体を形成した。その後、各グリーンシートを $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ のサイズに切断したものを、表面側から、第2拘束グリーンシート、基体グリーンシート及び第1拘束グリーンシートの順に積層し、圧着した。続いて、スクリーン印刷によって、最表面グリーン層を形成するためのペーストを第2拘束グリーンシート上に印刷した。以上により、図2に示すような生の積層体を得た。

[0154] 得られた生の積層体を、電極導体が酸化しない還元性雰囲気下、例えば $950 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で例えば $30 \sim 90$ 分間保持した後、室温まで冷却する条件で焼成することにより、実施例1の多層セラミック基板を得た。

[0155] (比較例1)

第1拘束グリーンシート及び第2拘束グリーンシートを用いず、基体グリーンシートのみを積層圧着することにより、生の積層体を得た。また、基体グリーンシート上に最表面グリーン層を形成しなかった。得られた生の積層体を実施例1の条件で焼成することにより、比較例1の積層体を得た。

[0156] (比較例 2)

最表面グリーン層を形成しなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法によって生の積層体を作製した。得られた生の積層体を実施例 1 の条件で焼成することにより、比較例 2 の多層セラミック基板を得た。

[0157] (実施例 2～4、比較例 3 及び比較例 4)

平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末に B-Si-Ba 系ガラス粉末を表 1 に示す割合で添加したこと以外は、実施例 1 と同様の方法によって最表面グリーン層を形成するためのペーストを作製し、生の積層体を作製した。得られた生の積層体を実施例 1 の条件で焼成することにより、実施例 2～4、比較例 3 及び比較例 4 の多層セラミック基板を得た。

[0158] (実施例 5)

アルミナ粉末の平均粒子径を $0.1\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法によって最表面グリーン層を形成するためのペーストを作製し、生の積層体を作製した。得られた生の積層体を実施例 1 の条件で焼成することにより、実施例 5 の多層セラミック基板を得た。

[0159] (実施例 6)

アルミナ粉末の平均粒子径を $0.1\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の方法によって最表面グリーン層を形成するためのペーストを作製し、生の積層体を作製した。得られた生の積層体を実施例 1 の条件で焼成することにより、実施例 6 の多層セラミック基板を得た。

[0160] (実施例 7)

アルミナ粉末の平均粒子径を $0.5\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法によって最表面グリーン層を形成するためのペーストを作製し、生の積層体を作製した。得られた生の積層体を実施例 1 の条件で焼成することにより、実施例 7 の多層セラミック基板を得た。

[0161] (実施例 8)

アルミナ粉末の平均粒子径を $0.5\ \mu\text{m}$ に変更したこと以外は、実施例 4 と同様の方法によって最表面グリーン層を形成するためのペーストを作製し、

生の積層体を作製した。得られた生の積層体を実施例 1 の条件で焼成することにより、実施例 8 の多層セラミック基板を得た。

[0162] [多層セラミック基板の評価]

(熱膨張係数)

実施例 1 ～ 3 及び比較例 3 ～ 4 の多層セラミック基板について、第 2 拘束層及び最表面層の熱膨張係数を測定した。

熱膨張係数は、熱機械分析 (TMA) により、以下の条件で、室温から 500℃まで 5℃/min の昇温速度で測定した。

測定雰囲気：窒素 (300 mL/min)

測定荷重：10 gf

なお、表 1 には、実施例 1 ～ 3 及び比較例 3 ～ 4 における最表面層の熱膨張係数を 1 としたときの第 2 拘束層の熱膨張係数の相対値を示している。

[0163] (平面方向の収縮率)

各実施例及び比較例の多層セラミック基板について、焼成前の平面方向 (縦方向及び横方向) の寸法と焼成後の平面方向の寸法とを測定した。縦方向及び横方向のそれぞれについて焼成前の寸法を焼成後の寸法で割り、その平均値を「平面方向の収縮率」とした。

比較例 2 の収縮率を 1 としたとき、収縮率が 0.001 未満であるものを◎、0.001 以上 0.01 未満であるものを○、0.01 以上であるものを×とした。

[0164] (機械的強度)

各実施例及び比較例の多層セラミック基板について、サンプル数 $n = 10$ として 3 点曲げ試験を行うことにより、その抗折強度を測定した。

比較例 2 の抗折強度を 1 としたとき、抗折強度が 1.2 以上であるものを◎、1.0 以上 1.2 未満であるものを○、1.0 未満であるものを×とした。

[0165] 表 1 に、第 2 拘束グリーン層に含有されるアルミナの平均粒子径、第 2 拘束グリーン層に含有されるアルミナ：ガラスの体積比及び焼成後の厚み、第 2

拘束層の熱膨張係数、最表面グリーン層に含有されるアルミナの平均粒子径、最表面グリーン層に含有されるアルミナ：ガラスの体積比及び焼成後の厚み、最表面層の熱膨張係数、並びに、多層セラミック基板の評価結果をそれぞれ示す。

[0166]

[表1]

	第2拘束グリーン層			第2拘束層	最表面グリーン層			最表面層	評価		
	アルミナ 平均粒子径 [μm]	アルミナ :ガラス (体積比)	焼成後 厚み [μm]	熱膨張係数 (相対値)	アルミナ 平均粒子径 [μm]	アルミナ :ガラス (体積比)	焼成後 厚み [μm]	熱膨張係数 (相対値)	平面方向 収縮率	機械的 強度	総合判定
比較例1	なし			-	なし			-	x	x	x
比較例2	1	60:40	3	-	なし			-	-	-	-
実施例1	1	60:40	3	2	1	100:0	1	1	◎	◎	◎
実施例2	1	60:40	3	1.5	1	90:10	1	1	◎	◎	◎
実施例3	1	60:40	3	1.2	1	80:20	1	1	○	○	○
実施例4	1	60:40	3	-	1	70:30	1	-	○	○	○
比較例3	1	60:40	3	1	1	60:40	1	1	x	x	x
比較例4	1	60:40	3	0.5	1	40:60	1	1	x	x	x
実施例5	1	60:40	3	-	0.1	100:0	1	-	◎	◎	◎
実施例6	1	60:40	3	-	0.1	70:30	1	-	○	○	○
実施例7	1	60:40	3	-	0.5	100:0	1	-	◎	◎	◎
実施例8	1	60:40	3	-	0.5	70:30	1	-	○	○	○

[0167] 表1より、最表面グリーン層中のアルミナの含有比率が第2拘束グリーン層

中のアルミナの含有比率よりも高い実施例 1～8 では、最表面グリーン層を形成しなかった比較例 2 と比べて、焼成による収縮率が小さく、機械的強度も高いことが確認された。

[0168] 実施例 1～4 を対比した場合、最表面グリーン層中のアルミナの含有比率が高いほど、焼成による収縮が抑制され、機械的強度も高いと考えられる。

[0169] また、実施例 5～8 の結果から、最表面グリーン層に含有されるアルミナの平均粒子径が第 2 拘束グリーン層に含有されるアルミナの平均粒子径と異なる場合であっても、実施例 1～4 と同様の効果が得られることが確認された。

[0170] これに対し、比較例 1 では、第 1 拘束グリーン層及び第 2 拘束グリーン層を形成しなかったため、焼成による収縮率が大きく、機械的強度も低いことが確認された。

[0171] また、比較例 3 では、最表面グリーン層中のアルミナの含有比率が第 2 拘束グリーン層中のアルミナの含有比率と同じであるため、焼成による収縮が抑制されず、機械的強度も低いことが確認された。

[0172] 同様に、最表面層の熱膨張係数が第 2 拘束層の熱膨張係数よりも低い実施例 1～3 では、最表面グリーン層を形成しなかった比較例 2 と比べて、焼成による収縮率が小さく、機械的強度も高いことが確認された。実施例 1～3 を対比した場合、第 2 拘束層に対して最表面層の熱膨張係数が低いほど、焼成による収縮が抑制され、機械的強度も高いと考えられる。

[0173] 比較例 3 では、最表面層の熱膨張係数が第 2 拘束層の熱膨張係数と同じであり、比較例 4 では、最表面層の熱膨張係数が第 2 拘束層の熱膨張係数よりも高いため、焼成による収縮が抑制されず、機械的強度も低いことが確認された。

符号の説明

[0174] 1 0, 2 0, 3 0, 4 0 多層セラミック基板
1 a, 1 b, 1 c, 1 d 基体層
1 1 a, 1 1 b, 1 1 c, 1 1 d 第 1 拘束層

1 2 a, 1 2 b, 2 2 a, 2 2 b, 3 2 a, 3 2 b, 4 2 a, 4 2 b 第2
拘束層

1 3 a, 1 3 b, 2 3 a, 2 3 b 最表面層

2 4 a, 2 4 b, 4 4 a, 4 4 b 被覆セラミック層

1 5 a, 1 5 b, 2 5 a, 2 5 b, 3 5 a, 3 5 b, 4 5 a, 4 5 b 保護
層

1 6 外部導体膜

1 7 内部導体膜

1 8 ビアホール導体

1 0 0, 2 0 0, 3 0 0, 4 0 0 生の積層体

1 0 1 a, 1 0 1 b, 1 0 1 c, 1 0 1 d 基体グリーン層

1 1 1 a, 1 1 1 b, 1 1 1 c, 1 1 1 d 第1拘束グリーン層

1 1 2 a, 1 1 2 b, 1 2 2 a, 1 2 2 b, 1 3 2 a, 1 3 2 b, 1 4 2 a
, 1 4 2 b 第2拘束グリーン層

1 1 3 a, 1 1 3 b, 1 2 3 a, 1 2 3 b 最表面グリーン層

1 2 4 a, 1 2 4 b, 1 4 4 a, 1 4 4 b 被覆グリーン層

1 1 5 a, 1 1 5 b, 1 2 5 a, 1 2 5 b 保護グリーン層

1 5 0 a, 1 5 0 b 第3拘束グリーン層

α 1, α 2, α 3, α 4 金属酸化物の含有比率が相対的に高い領域

β 1, β 2, β 3, β 4 金属酸化物の含有比率が相対的に低い領域

請求の範囲

- [請求項1] 低温焼結セラミック材料を含有し、かつ、積層された複数の基体層と、
、
前記低温焼結セラミック材料の焼結温度では実質的に焼結しない金属酸化物を含有し、かつ、前記基体層の間に配置された複数の第1拘束層と、
前記金属酸化物を含有し、かつ、前記基体層に接するように表面に配置された保護層と、を備え、
前記保護層の表面部における前記金属酸化物の含有比率を X_1 、前記保護層の基体層との境界部における前記金属酸化物の含有比率を X_2 としたとき、 $X_1 > X_2$ を満たすことを特徴とする多層セラミック基板。
- [請求項2] 前記保護層の表面部における熱膨張係数を α_{11} 、前記保護層の基体層との境界部における熱膨張係数を α_{22} としたとき、 $\alpha_{11} < \alpha_{22}$ を満たす請求項1に記載の多層セラミック基板。
- [請求項3] 前記保護層は、前記基体層に接する第2拘束層と、最表面に配置された最表面層とを含み、
前記第2拘束層及び前記最表面層は、いずれも、前記金属酸化物を含有し、
前記最表面層中の前記金属酸化物の含有比率を x_1 、前記第2拘束層中の前記金属酸化物の含有比率を x_2 としたとき、 $x_1 > x_2$ を満たす請求項1又は2に記載の多層セラミック基板。
- [請求項4] 前記最表面層の熱膨張係数を α_{12} 、前記第2拘束層の熱膨張係数を α_{23} としたとき、 $\alpha_{12} < \alpha_{23}$ を満たす請求項3に記載の多層セラミック基板。
- [請求項5] 前記第2拘束層には、配線導体が設けられており、
前記保護層は、前記第2拘束層上の配線導体の周縁を覆うように前記第2拘束層上に配置された被覆セラミック層をさらに含む請求項3又

は4に記載の多層セラミック基板。

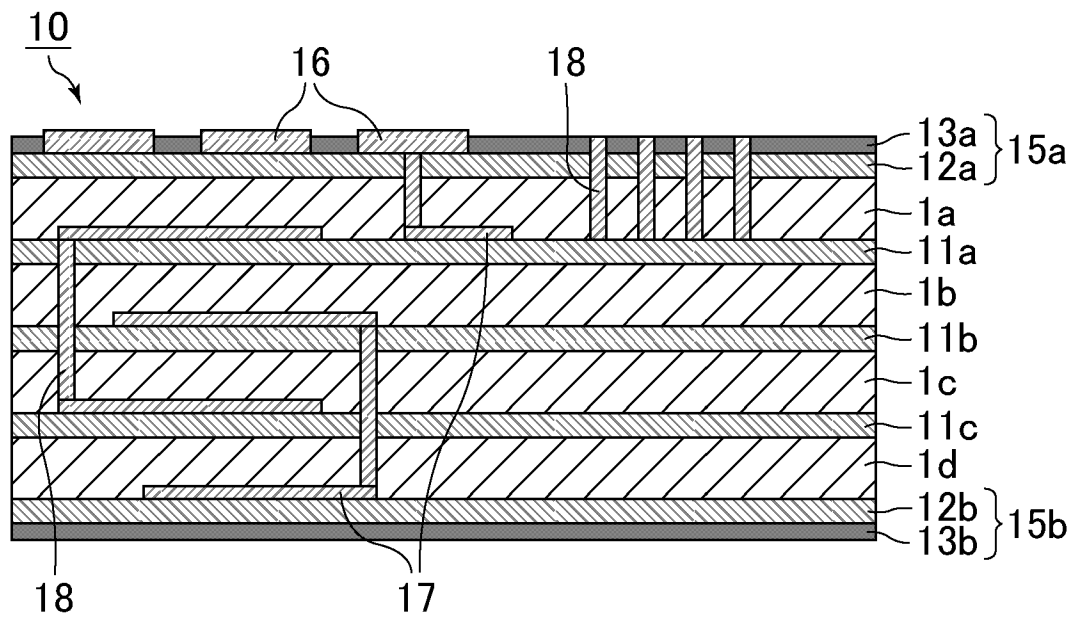
- [請求項6] 前記保護層は、前記基体層に接する第2拘束層のみからなり、
前記第2拘束層は、前記金属酸化物を含有し、
前記第2拘束層の表面に、前記金属酸化物の含有比率が第2拘束層の他の領域よりも高い領域が設けられている請求項1又は2に記載の多層セラミック基板。
- [請求項7] 前記第2拘束層の表面に、熱膨張係数が第2拘束層の他の領域よりも低い領域が設けられている請求項6に記載の多層セラミック基板。
- [請求項8] 前記保護層は、前記基体層に接する第2拘束層と、前記第2拘束層上に配置された被覆セラミック層とを含み、
前記第2拘束層には、配線導体が設けられており、
前記被覆セラミック層は、前記第2拘束層上の配線導体の周縁を覆うように最表面に配置されており、
前記被覆セラミック層は、前記金属酸化物を含有し、
前記被覆セラミック層の表面に、前記金属酸化物の含有比率が被覆セラミック層の他の領域よりも高い領域が設けられている請求項1又は2に記載の多層セラミック基板。
- [請求項9] 前記被覆セラミック層の表面に、熱膨張係数が被覆セラミック層の他の領域よりも低い領域が設けられている請求項8に記載の多層セラミック基板。
- [請求項10] 前記保護層の中心部における前記金属酸化物の含有比率を X_3 としたとき、 $X_1 > X_3 > X_2$ を満たす請求項1～9のいずれか1項に記載の多層セラミック基板。
- [請求項11] 前記保護層の中心部における熱膨張係数を α_{33} としたとき、 $\alpha_{11} < \alpha_{33} < \alpha_{22}$ を満たす請求項1～10のいずれか1項に記載の多層セラミック基板。
- [請求項12] 前記基体層中の前記金属酸化物の含有比率を Y としたとき、 $X_2 > Y$ を満たす請求項1～11のいずれか1項に記載の多層セラミック基板

。

- [請求項13] 前記基体層の熱膨張係数を β としたとき、 $\alpha \geq 2 < \beta$ を満たす請求項1～12のいずれか1項に記載の多層セラミック基板。
- [請求項14] 前記金属酸化物は、アルミナ及びシリカの少なくとも一方である請求項1～13のいずれか1項に記載の多層セラミック基板。
- [請求項15] 前記基体層、前記第1拘束層及び前記保護層の少なくとも1つに設けられた配線導体をさらに備える請求項1～14のいずれか1項に記載の多層セラミック基板。

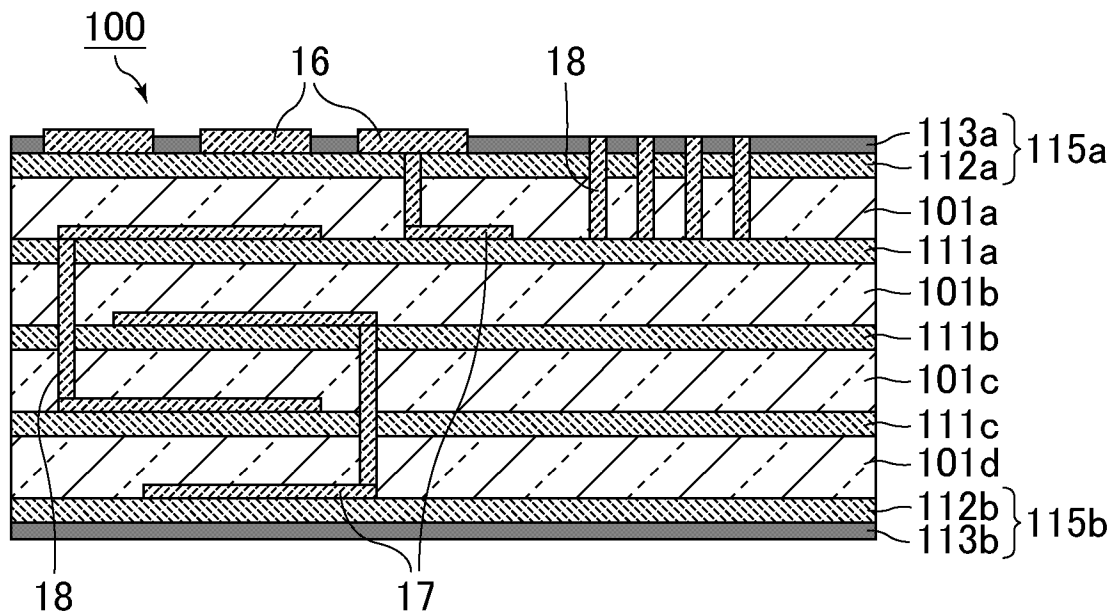
[図1]

図1



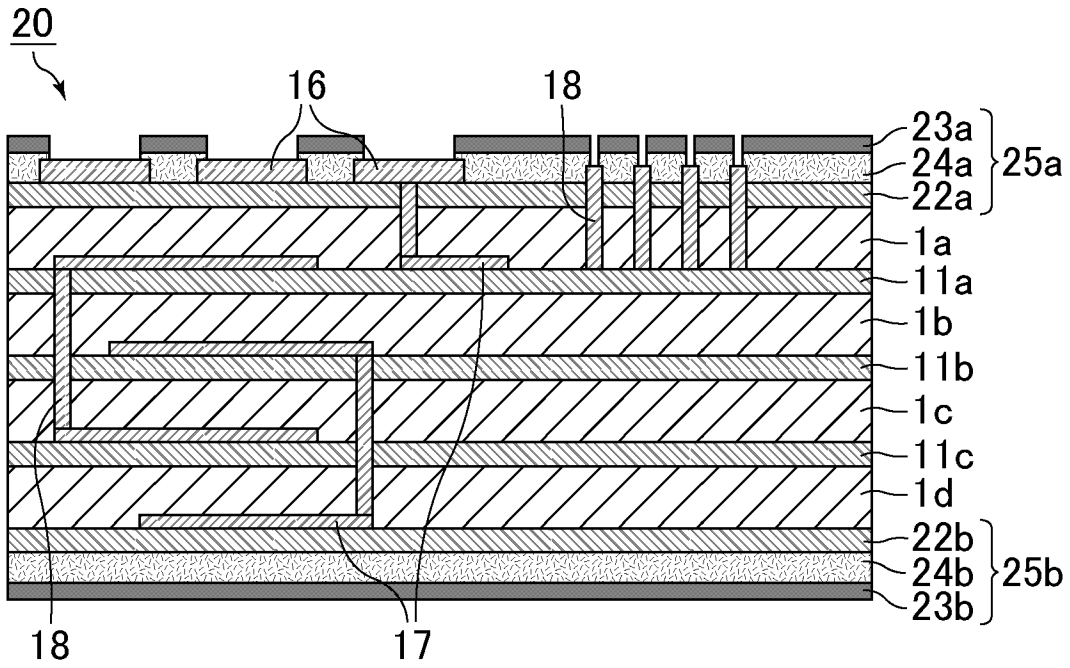
[図2]

図2



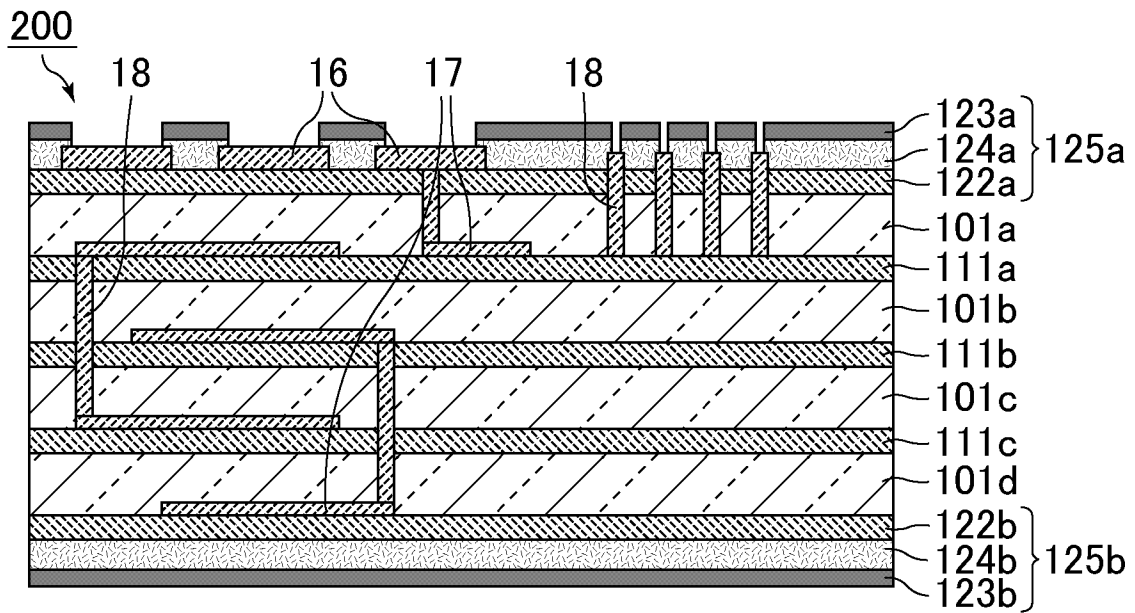
[図3]

図3



[図4]

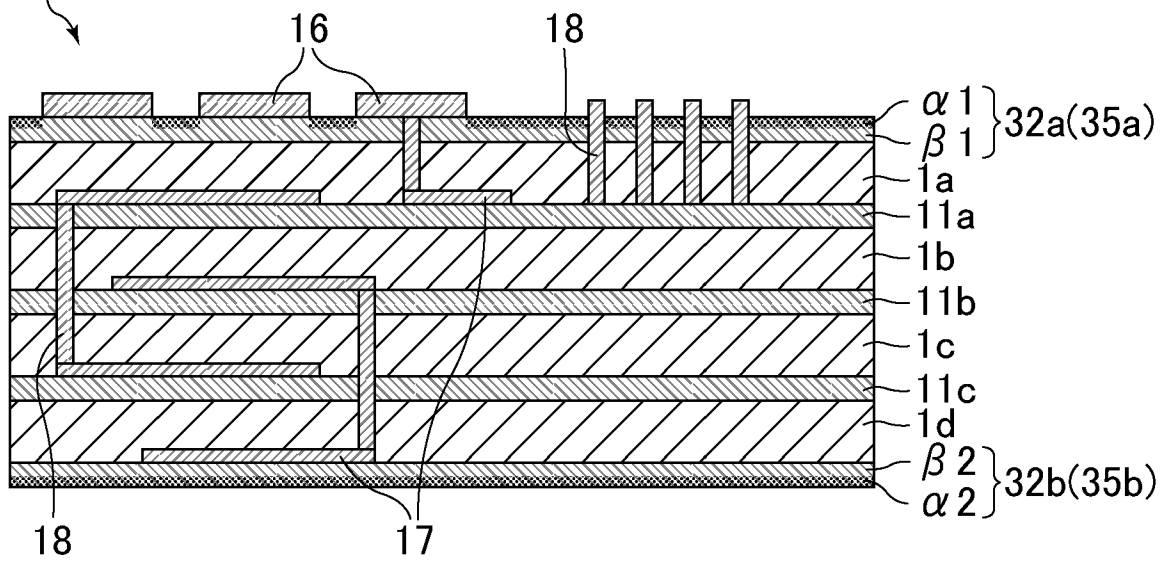
図4



[図5]

図5

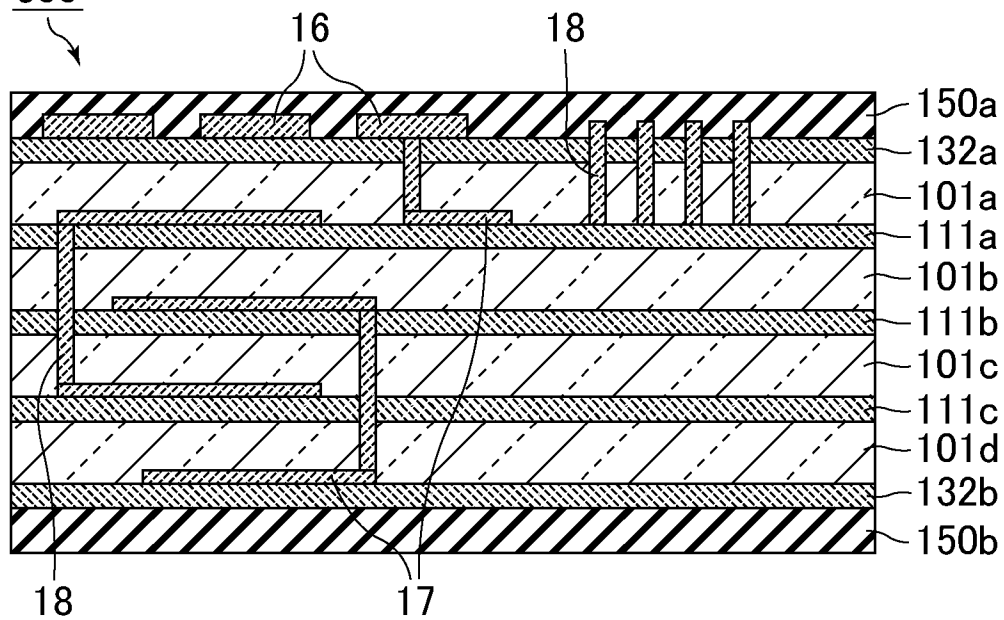
30



[図6]

図6

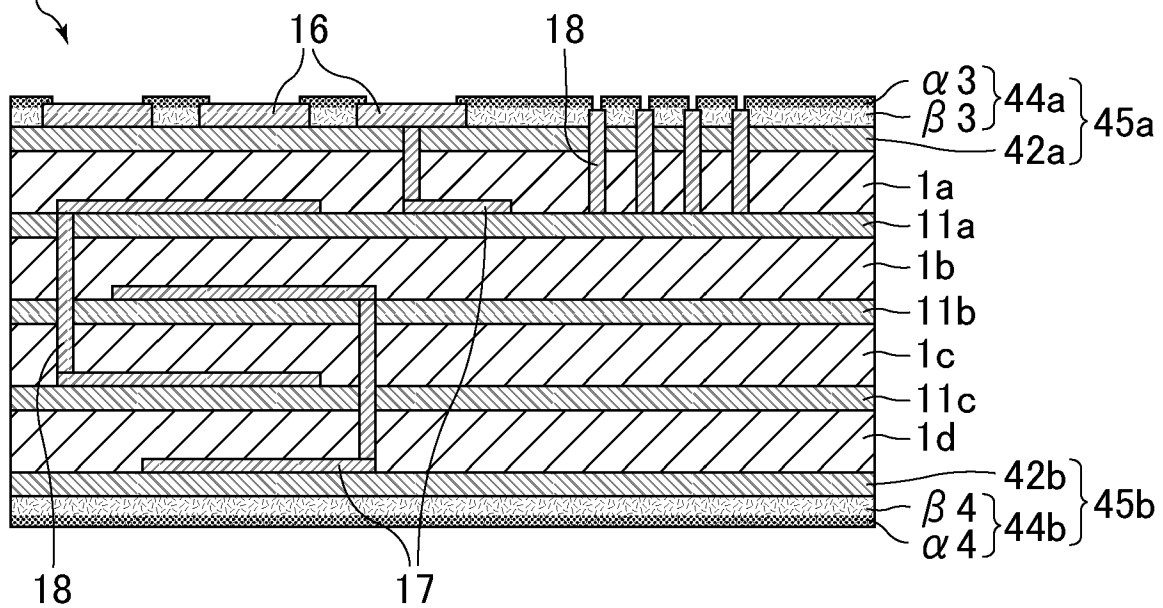
300



[図7]

図7

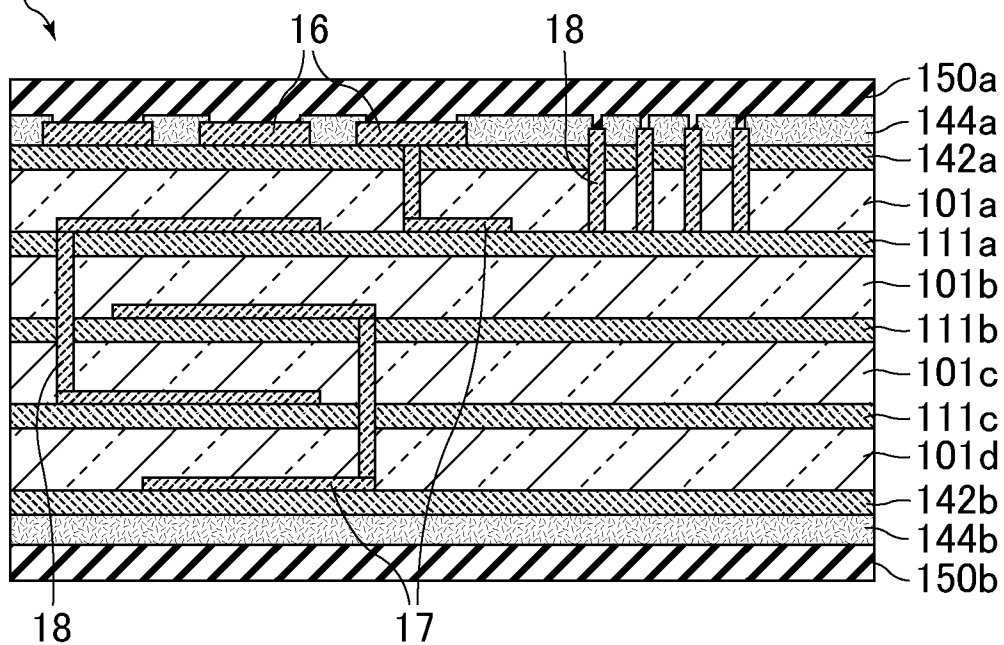
40



[図8]

図8

400



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K3/46(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-170566 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 30 July 2009 (30.07.2009), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-15
A	JP 2008-166307 A (TDK Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), paragraph [0025] & EP 1940210 A2 paragraph [0026] & US 2008/0152928 A1 & KR 10-2008-0060184 A & CN 101209929 A	1-15
A	JP 2000-340716 A (Kyocera Corp.), 08 December 2000 (08.12.2000), paragraph [0030] (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 May 2017 (09.05.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007182

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-174261 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 20 June 2003 (20.06.2003), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-15
A	JP 2007-095974 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 April 2007 (12.04.2007), paragraph [0008] (Family: none)	1-15
A	JP 2007-015878 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), paragraphs [0027], [0028] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05K3/46(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-170566 A（株式会社村田製作所）2009.07.30, 全文, 図1 （ファミリーなし）	1-15
A	JP 2008-166307 A（TDK株式会社）2008.07.17, 段落[0025] & EP 1940210 A2, 段落[0026] & US 2008/0152928 A1 & KR 10-2008-0060184 A & CN 101209929 A	1-15
A	JP 2000-340716 A（京セラ株式会社）2000.12.08, 段落[0030] （ファミリーなし）	1-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

09.05.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

ゆずりは 広行

5D

3046

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-174261 A (株式会社村田製作所) 2003. 06. 20, 全文, 図 1 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-095974 A (三洋電機株式会社) 2007. 04. 12, 段落[0008] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-015878 A (株式会社村田製作所) 2007. 01. 25, 段落[0027], [0028] (ファミリーなし)	1-15