(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2007-207604
(P2007-207604A)
(43)公開日　平成19年8月16日(2007.8.16)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
H01B	1/22	(2006.01)	H01B	1/22	A	5E343
H05K	3/12	(2006.01)	H05K	3/12	610G	5G301

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 9 頁）

(21)出願番号　特願2006-25826(P2006-25826)
(22)出願日　平成18年2月2日(2006.2.2)

(71)出願人　397059571
京都エレックス株式会社
京都府京都市南区吉祥院大河原町１番地
(74)代理人　100065868
弁理士　角田　嘉宏
(74)代理人　100106242
弁理士　古川　安航
(72)発明者　末廣　雅利
京都府京都市南区吉祥院大河原町１番地
京都エレックス株式会社内
(72)発明者　越智　博
京都府京都市南区吉祥院大河原町１番地
京都エレックス株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性ペースト及びその導電性ペーストを用いたセラミック多層回路基板

(57)【要約】
【課題】配線パターンとセラミック基板との間に隙間やクラックが発生せず、信頼性の高いセラミック多層回路基板を容易に得ることができる導電性ペーストを提供すること
【解決手段】導電性粉末と、有機化合物からなるバインダ成分と、有機溶剤とを含む導電性ペーストにおいて、導電性粉末として銀粉末と酸化銀粉末とを含有している。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
導電性粉末と、有機化合物からなるバインダー成分と、有機溶剤とを含む導電性ペーストにおいて、導電性粉末として銀粉末と酸化銀粉末とを含有していることを特徴とする導電性ペースト。
【請求項２】
銀粉末の平均粒径が０．３～１０．０μｍの範囲にあることを特徴とする請求項１記載の導電性ペースト。
【請求項３】
酸化銀粉末を０．１～１５．０重量％含有することを特徴とする請求項１または２記載の導電性ペースト。
【請求項４】
酸化銀粉末はAg_2O粉末およびＡｇＯ粉末の中から選択されたものであることを特徴とする請求項１、２または３記載の導電性ペースト。
【請求項５】
請求項１、２、３または４記載の導電性ペーストを用いて導体部分を形成してなるセラミック多層回路基板。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高密度配線回路基板の製造に用いられるセラミック多層回路基板の導体材料として使用される導電性ペースト及びその導電性ペーストを用いて導体部分を形成してなるセラミック多層回路基板に関する。
【背景技術】
【０００２】
高密度配線回路基板としてセラミック多層回路基板が幅広く用いられている。そのセラミック多層回路基板は一般にセラミックグリーンシート積層法によって、例えば、次のような手順で製造されている。
【０００３】
まず、複数枚のセラミックグリーンシートに層間接続用にビアホールをパンチング、レーザー加工などで形成した後、それぞれのセラミックグリーンシートのビアホールに穴埋め印刷法にて導電性ペーストを充填してビア導体を形成し、その後、各セラミックグリーンシート上に導電性ペーストを用いてスクリーン印刷法などにより配線パターンを形成し、さらに、その複数枚のセラミックグリーンシートを積層圧着し、その積層物を焼成してセラミック多層回路基板が製造されている。
【０００４】
現在用いられているセラミック多層回路基板は、アルミナ等の１３００℃以上で焼成される高温焼成セラミック多層回路基板と、約１０００℃以下で焼成される低温焼成セラミック多層回路基板に大別される。
【０００５】
高温焼成セラミック多層回路基板用導体材料としては、Ｍｏ、Ｗ等が用いられているが、これらの金属を用いる場合、還元雰囲気または不活性雰囲気で焼成しなければならず、これらの金属の電気抵抗は比較的高い。
【０００６】
一方、低温焼成セラミック多層回路基板用導体材料としては、電気抵抗値の低いＡｇ、Ａｇ－Ｐｔ、Ａｇ－Ｐｄなどが使用されており、これらの金属は電気特性に優れているとともに空気中で焼成できるという利点がある。
【０００７】

しかし、空気中で焼成できる低温焼成セラミック多層回路基板においても、グリーンシートに大量に含まれる導電性ペーストのバインダー成分を基板の焼成前に除去できない場合、そのバインダーを形成する有機化合物が基板の焼成時にガスとなって蒸発し、導電性ペーストからなる配線パターンとセラミック基板の間に隙間やクラックが発生してしまうことがある。そこで、このような問題が生じないように、従来の低温焼成セラミック多層回路基板の製造工程においては、基板の焼成前にバインダー成分を十分に除去するための脱バインダー処理を数時間から数十時間かけて実行した後、基板を焼成していた。

【０００８】

しかし、長時間の脱バインダー処理は生産性を著しく低下させ、大幅なコスト上昇を招いてしまうので、特許文献１と２には、熱分解しやすいバインダー成分を採用することにより脱バインダー性を改良した導電性ペーストが提案されている。

【０００９】

すなわち、特許文献１には、バインダー成分として、アクリル樹脂とアルキド樹脂とを、アクリル樹脂を２～４重量部、アルキド樹脂を１重量部の割合で含有する導電性ペーストが開示されている。

【００１０】

また、特許文献２には、ずり速度０．２sec^{-1}における粘度をηとし、バインダーを形成する有機化合物の重量平均分子量をＭａとするとき、０＜Ｍａ＜１０^{10}の範囲で、Ｍａ＞ＭｃであればηがMa^{n}に比例し（ただしｎ＞１）、Ｍａ≦ＭｃであればηがMa^{n}に比例するような値Ｍｃが存在するバインダー成分を含有する導電性ペーストが開示されている。

【特許文献１】特開平５－２３４４２４号公報

【特許文献２】特開２０００－７６９３１号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

しかしながら、特許文献１の導電性ペーストのバインダー成分として使用されるアクリル樹脂は強い曳糸性と粘着性を有しているため、このバインダー成分を含む導電性ペーストを用いて配線パターンを形成する際に、スクリーンメッシュの形状が配線パターンに転写されやすく、その結果、配線パターン表面に凹凸が生じることがある。特に、ライン幅２０～１００μｍ程度の微細な配線パターンを形成する場合、パターン表面の凹凸は基板焼成時にパターンが断線する原因となり、致命的な欠陥である。

【００１２】

また、特許文献２に記載された導電性ペーストの場合、粘度と分子量との特殊な関係で決定されるバインダー成分を用いる必要があり、極めて煩雑な準備が必要となる。

【００１３】

本発明は従来の技術の有するこのような問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、導体ペーストとセラミックグリーンシートを同時に焼成しても、配線パターンとセラミック基板との間に隙間やクラックが発生せず、信頼性の高いセラミック多層回路基板を容易に得ることができる導電性ペースト及びその導電性ペーストを用いて導体部分を形成してなるセラミック多層回路基板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

上記目的を達成するために本発明の導電性ペーストは、導電性粉末と、有機化合物からなるバインダー成分と、有機溶剤とを含む導電性ペーストにおいて、導電性粉末として銀粉末と酸化銀粉末とを含有していることを特徴としている。

【００１５】

銀粉末の平均粒径が０．３～１０．０μｍの範囲にあることが好ましい。

【００１６】

酸化銀粉末を０．１～１５．０重量％含有することが好ましい。

【００１７】
酸化銀粉末はAg_2O粉末およびAgO粉末の中から選択されたものであることが好ましい。
【００１８】
上記導電性ペーストを用いてセラミック多層回路基板の導体部分を形成することが好ましい。
【発明の効果】
【００１９】
本発明の導電性ペーストは、導電性粉末として銀粉末と酸化銀粉末とを含有しており、酸化銀は、約４００℃で次のような反応を起こす。
【００２０】
$2Ag_2O \rightarrow 4Ag + O_2$
$2AgO \rightarrow 2Ag + O_2$
すなわち、酸化銀は約４００℃で還元反応を起こすので、基板の焼成前に酸化銀が還元反応を起こすような温度において熱処理（脱バインダー処理）を行うことにより、還元反応の結果生成する酸素（O_2）がバインダー成分である有機化合物を分解し、脱バインダーが促進される。その結果、後続する基板の焼成時に配線パターンと基板の間に隙間やクラックが発生しにくい、信頼性の高いセラミック多層回路基板を得ることができる。
【００２１】
この場合、銀粉末の平均粒径が０．３μｍ未満では微細なライン幅の配線パターンの印刷は可能だが、焼成時に焼きちぢれを起こし、断線しやすいという不都合がある。一方、銀粉末の平均粒径が１０．０μｍを超えると、１００μｍ以下のライン幅とライン間隔を有する微細なライン幅の配線パターンの印刷が難しくなるという不都合がある。そこで、銀粉末の平均粒径を０．３～１０．０μｍの範囲にすることにより、焼成時に断線することなく微細なライン幅の配線パターンを形成することができる。なお、本願における平均粒径とは、粉末の長径と短径の算術平均値をマイクロトラック社製レーザー回折式粒度分布測定装置で測定したときの累積グラフにおける５０容積％での粒径をいう。
【００２２】
酸化銀粉末が０．１重量％未満ではバインダー成分の熱分解のための酸素供給源としての効果が十分に期待できないことがある。一方、酸化銀粉末が１５．０重量％を超えると、セラミック基板と導体の焼結時の収縮率に不整合を生じ、基板の反りが発生するという不都合がある。そこで、酸化銀粉末を０．１～１５．０重量％含有することにより、かかる不都合がなく、脱バインダー促進効果が十分に期待できる。酸化銀粉末として、Ag_2O粉末、AgO粉末のいずれにも脱バインダー促進効果は期待できるので、いずれか一方を単独で用いることもできるが、Ag_2O粉末およびAgO粉末の両方を併用することもできる。
【００２３】
そして、上記の導電性ペーストを用いてセラミック多層回路基板の導体部分を形成すれば、配線パターンとセラミック基板との間に隙間やクラックが発生せず、信頼性の高いセラミック多層回路基板を得ることができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２４】
次ぎに、本発明の導電性ペーストを用いて低温焼成セラミック多層回路基板の導体部分を形成する方法の一例を工程順に説明する。
（１）低温焼成セラミックグリーンシートの成形
低温焼成セラミックのグリーンシートを、ドクターブレード法等でテープ成形する。この際、低温焼成セラミックとしては、例えば、$CaO-SiO_2-Al_2O_3-B_2O_3$ 系ガラス５０～６５重量％とアルミナ３５～５０重量％との混合物を用いることができる。この他、例えば、$PbO-SiO_2-B_2O_3$ 系ガラスとアルミナの混合物、$MgO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$ 系ガラス、コージェライト系結晶化ガラス等の低温焼成セ

ラミック材料を用いることもできる。
（２）グリーンシートの切断とビアホールの形成
次ぎに、テープ成形した低温焼成セラミックグリーンシートを所定の寸法に切断した後、所定の位置にビアホールをパンチング加工する。
（３）ビアホールへの導電性ペーストの充填と配線パターンの印刷
次ぎに、ビアホールへの導電性ペーストの穴埋め印刷法による充填とセラミックグリーンシート上への導電性ペーストによる配線パターンの印刷を行う。
【００２５】
このときに使用する銀系導電性ペーストにおける銀粉末と酸化銀粉末からなる導電性粉末と、バインダー成分を有機溶媒に溶解してなる有機ビヒクルとの配合比率は、一般的な配合比率を採用することができる。例えば、重量比で、（７０／３０）≦（導電性粉末／有機ビヒクル）≦（９０／１０）とすることができる。導電性粉末が７０重量部未満（有機ビヒクルが３０重量部超）では、十分な導電性を確保できず、一方、導電性粉末が９０重量部超（有機ビヒクルが１０重量部未満）では、適正なペースト粘度が得られず、ビアホールへの充填および配線パターン印刷の作業効率が低下するので好ましくない。
【００２６】
本発明の効果を発揮し、良好な電気特性を得るための導電性ペーストの好ましい配合は、合計を１００重量部とした場合、銀粉末が５５～８９．９重量部、酸化銀粉末が０．１～１５．０重量部、有機ビヒクルが１０～３０重量部であり、銀粉末に比べて酸化銀粉末の配合比率は少なくてよいので、電気特性に及ぼす酸化銀粉末の粒径の効果は銀粉末に比べて相対的に小さいと思われるが、焼成時に断線することなく微細なライン幅の配線パターンを形成するためには、酸化銀粉末の平均粒径も銀粉末と同じように、０．３～１０．０μｍの範囲にすることが好ましい。
【００２７】
有機ビヒクルを構成するバインダー成分としては、限定されるものではないが、エチルセルロースを使用し、有機溶剤としては、 エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ターピネオール等を使用することができる。
【００２８】
例えば、上記導電性粉末８０重量部に対して、エチルセルロースをターピネオールで溶解した有機ビヒクルを２０重量部を添加したものを、３本ロール装置を用いて十分に混練・分散することにより導電性ペーストを得ることができる。
【００２９】
配線パターン印刷用の導電性ペーストに含まれる銀粉末とビアホール充填用の導電性ペーストに含まれる銀粉末は必ずしも同じものを用いる必要はなく、前者銀粉末を比較的小粒径（０．３～３．０μｍ）とし、後者銀粉末を比較的大粒径（３．０～１０．０μｍ）とすることもできる。このようにすれば、小粒径の銀粉末を用いたペーストは微細配線の形成が可能で、大粒径の銀粉末を用いたペーストは低コスト化が可能であるという効果がある。
【００３０】
さらに、導電性ペーストとセラミック基板との接着性を向上するために、ガラス成分を導電性ペースト中に０．１重量％以上含有することもできるが、ガラス成分を１．０重量％超添加すると半田濡れ性が悪くなることがあるので、必要に応じてガラス成分を所定量添加するのが好ましい。
【００３１】
また、耐半田食われ性を改善するために、導電性ペースト中にＰｔ粉末またはＰｄ粉末を０．１重量％以上含有することもできるが、Ｐｔ粉末またはＰｄ粉末を０．５重量部超添加しても、その効果は飽和する一方、製造コストを上昇させるので、必要に応じてＰｔ粉末またはＰｄ粉末を所定量添加するのが好ましい。
（４）積層と圧着
ビアホールへの導電性ペーストの充填と配線パターンの印刷終了後、各層のグリーンシ

ートを積層圧着して一体化する。
（５）脱バインダー処理
上記積層物を焼成する前に約４００～４５０℃に積層物を加熱して１～２時間保持することにより、有機化合物からなるバインダー成分を酸化銀の還元反応の結果生成する酸素により熱分解して除去する。脱バインダー促進のため酸化銀粉末としてAg_2O粉末およびAgO粉末の両方を含む場合の比率は、Ag_2O粉末が２０重量部でAgO粉末が８０重量部である比率からAg_2O粉末が８０重量部でAgO粉末が２０重量部である比率の範囲に含まれるのが好ましい。
（６）焼成
脱バインダー処理した積層物を、焼成ピーク温度８００～９５０℃（好ましくは、９００℃前後）とし、ピーク温度で２０～６０分間保持の条件で焼成し、低温焼成セラミック多層回路基板を得ることができる。
【００３２】
図１は、上記のようなプロセスを経て製造した低温焼成セラミック多層回路基板の一例の断面図であり、１は配線パターン、２は導電性ペーストを充填したビアホール、３はセラミックグリーンシートを示す。
【００３３】
なお、焼成工程でグリーンシート積層物の両面にアルミナグリーンシートを積層・圧着し、加圧しながら８００～９５０℃で焼成し、焼成後に両面のアルミナグリーンシートを除去して低温焼成セラミック多層回路基板を製造することもできる。このようにすることで、導体とセラミックとの熱収縮挙動の差に基づく基板の反りや導体の剥がれを抑制することができる。
【実施例】
【００３４】
以下に本発明の実施例を説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的範囲を逸脱しない範囲において、適宜変更と修正が可能である。
【００３５】
以下の表１に示す平均粒径を有する銀粉末と、酸化銀粉末と、エチルセルロースをターピネオールで溶解した有機ビヒクルとを表１記載のように配合したものを３本ロール装置を用いて混練・分散して導電性ペーストを得、セラミックグリーンシートとして、$CaO-Al_2O_3-SiO_2-B_2O_3$系ガラス６０重量％とアルミナ４０重量％を混合してなる正方形状（１インチ×１インチ×３００μｍ厚み）のものを使用した。
【００３６】
そして、上記セラミックグリーンシートに上記導電性ペーストを用いてスクリーン印刷により図２に示すような配線パターンを形成した後、ベルト式焼成炉にて、そのセラミックグリーンシートに４００℃で１時間保持の大気雰囲気条件での加熱処理を施した後に室温まで冷却し、次に、同ベルト式焼成炉にて、ピーク温度８９０℃、ピーク温度保持時間２０分の大気雰囲気条件にて焼成した。そして、その結果得られたセラミック回路基板における配線パターンと基板との隙間ならびに基板の反りを評価した。図２において、Ｌはライン幅、Ｓはライン間隔を示す。なお、後記する表１に記載した配線パターンと基板との隙間ならびに基板の反りの評価は、以下に説明するような評価方法に基づくものである。
【００３７】
配線パターンと基板との隙間の評価方法としては、焼成後のセラミック基板を定盤上に載置して目視観察した結果、配線パターンの全域において基板との間に隙間が認められなかったものを隙間無し（記号○）とし、配線パターンの一部の領域において基板との間に隙間が認められたものをやや隙間有り（記号△）とし、配線パターンのほぼ全域において基板との間に隙間が認められたものを隙間有り（記号×）とした。
【００３８】
基板の反りの評価方法としては、図３に示すように、焼成後のセラミック基板４を定盤

５上に載置して、基板４の下面４ａと定盤５の上面５ａとの間隔の最大値ｈを隙間ゲージで測定し、その間隔の最大値ｈが２０μｍ以下のものを良好（記号○）とし、その間隔の最大値ｈが２５ないし３５μｍのものをやや不良（記号△）とし、その間隔の最大値ｈが５０μｍ以上のものを不良（記号×）とした。上記間隔の最大値ｈが２０μｍ以下のものが実用に適した良好なレベルである。

【００３９】

【表１】

	Ａｇ粉末平均粒径（μｍ）	Ａｇ粉末配合量(重量％)	Ag_2O粉末配合量(重量％)	ＡｇＯ粉末配合量(重量％)	有機ﾋﾞﾋｸﾙ配合量(重量％)	配線ﾊﾟﾀｰﾝと基板の隙間	基板の反り
実施例１	０．３	６５．０	１５．０	－	２０．０	○	○
実施例２	１．０	７９．９	０．１	－	２０．０	○	○
実施例３	１．０	７９．５	０．５	－	２０．０	○	○
実施例４	１．０	７７．０	３．０	－	２０．０	○	○
実施例５	１．０	７０．０	１０．０	－	２０．０	○	○
実施例６	３．０	７７．０	３．０	－	２０．０	○	○
実施例７	５．０	７９．７	０．３	－	２０．０	○	○
実施例８	１０．０	７９．９	０．１	－	２０．０	○	○
実施例９	１．０	７８．０	－	２．０	２０．０	○	○
実施例10	３．０	７５．０	－	５．０	２０．０	○	○
実施例11	１．０	７８．０	１．０	１．０	２０．０	○	○
比較例１	０．３	８０．０	０．０	－	２０．０	×	△
比較例２	１．０	８０．０	０．０	－	２０．０	×	△
比較例３	３．０	８０．０	０．０	－	２０．０	×	△
比較例４	５．０	８０．０	０．０	－	２０．０	×	△
比較例５	１０．０	８０．０	０．０	－	２０．０	×	△
比較例６	１．０	６０．０	２０．０	－	２０．０	○	×
比較例７	１０．０	７９．９５	０．０５	－	２０．０	△	○

【００４０】

表１に示すように、本発明の実施例１ないし１１に係るものは、配線パターンと基板の間に隙間がなく、基板の反りも実用に適した良好なレベルであり、信頼性の高いセラミック回路基板である。

【００４１】

しかし、比較例１ないし５に係るものは、導電性ペーストにAg_2Oが配合されていないので、基板の焼成前にバインダー成分を熱分解することができず、基板の焼成時にバインダー成分がガスとなって蒸発し、配線パターンと基板の間に隙間が生じ、基板にも反りが見られた。

【００４２】

比較例６は導電性ペーストにAg_2Oを過剰に配合したものであるから、基板の焼成前

にバインダー成分を熱分解して除去することができ、配線パターンと基板の間に隙間は生じなかったものの、導体ペーストとセラミック基板との焼結タイミングと収縮率に不整合を生じ、基板に反りが発生した。

【００４３】

比較例７には導電性ペーストにAg_2Oが配合されているが、その配合量が少ないので、基板の焼成前の熱分解によるバインダー除去量が少なくて、残存するバインダー成分が基板の焼成時にガスとなって蒸発し、配線パターンと基板の間に隙間が発生した。

【００４４】

なお、比較例６および７の場合において、Ag_2Oに代えてＡｇＯを使用した場合においても上記と同じ結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

【００４５】

【図１】低温焼成セラミック多層回路基板の一例の断面図である。

【図２】スクリーン印刷による配線パターンの一例を示す図である。

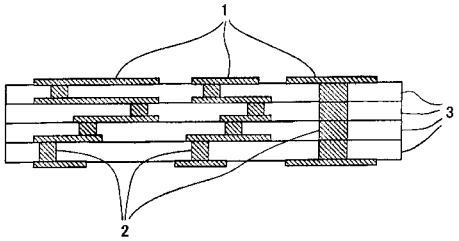
【図３】基板の反りの評価方法を説明する図である。

【符号の説明】

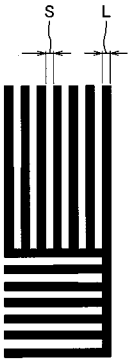
【００４６】

１　配線パターン
２　ビアホール
３　セラミックグリーンシート
４　セラミック基板
５　定盤

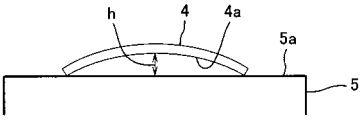
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　落合　信雄
京都府京都市南区吉祥院大河原町１番地　京都エレックス株式会社内
(72)発明者　西川　仁人
京都府京都市南区吉祥院大河原町１番地　京都エレックス株式会社内
(72)発明者　三好　宏昌
京都府京都市南区吉祥院大河原町１番地　京都エレックス株式会社内

Ｆターム(参考) 5E343 AA23　BB25　BB72　BB75　BB78　DD03　FF02　GG02
5G301 DA03　DA33　DA42　DD01　DE01