



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0094432
(43) 공개일자 2017년08월17일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 3/12 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01) H05K 3/46 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H05K 3/1291 (2013.01)
H05K 1/0306 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7019495</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년01월08일
심사청구일자 2017년07월13일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년07월13일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/000082</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/114121
국제공개일자 2016년07월21일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2015-003819 2015년01월13일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
니뽀 도쿠슈 도교 가부시키키가이샤
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카츠지쵸 14-18</p> <p>(72) 발명자
가토 다츠야
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카츠지쵸 14-18
니뽀 도쿠슈 도교 가부시키키가이샤 나이이토 마사노리
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카츠지쵸 14-18
니뽀 도쿠슈 도교 가부시키키가이샤 나이구츠나 마사키
일본 아이치켄 나고야시 미즈호쿠 다카츠지쵸 14-18
니뽀 도쿠슈 도교 가부시키키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|---|--|

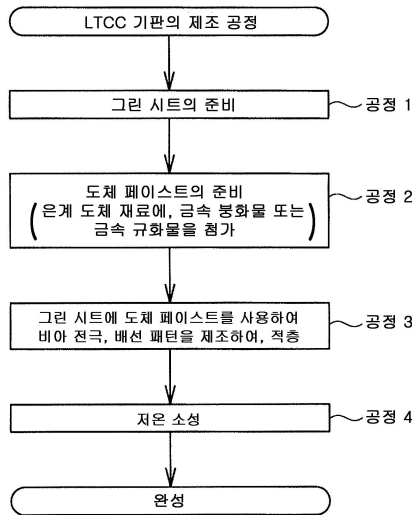
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **세라믹 기판의 제조 방법, 세라믹 기판 및 은계 도체 재료**

(57) 요약

유리를 함유하는 세라믹 기판의 제조 방법은, 미소성의 은계 도체 재료를 미소성의 세라믹층에 배치하여 소성하는 소성 공정을 구비하고, 미소성의 은계 도체 재료는, 금속 분화물 또는 금속 규화물 중 적어도 하나를 함유한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H05K 1/092 (2013.01)

H05K 3/4629 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유리를 함유하는 세라믹 기관의 제조 방법에 있어서,
미소성의 은계 도체 재료를 미소성의 세라믹층에 배치하여 소성하는 소성 공정을 구비하고,
상기 미소성의 은계 도체 재료는, 금속 붕화물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 금속 붕화물은, 육붕화란탄, 육붕화규소, 이붕화티탄, 이붕화탄탈 중 적어도 하나를 함유하는, 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
상기 미소성의 은계 도체 재료는 상기 금속 붕화물을 함유하고,
상기 미소성의 은계 도체 재료의 무기 성분 중에 있어서의 상기 금속 붕화물의 함유율은 3 체적% 보다 크고,
20 체적% 보다 작은, 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 미소성의 은계 도체 재료는 은 분말을 함유하고,
상기 금속 붕화물은, 상기 은계 도체 재료에 있어서, 상기 은 분말의 표면에 부착되어 있는, 제조 방법.

청구항 5

세라믹 기관으로서,
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 소성 공정을 거쳐 형성된 세라믹층과, 은계 도체의 배선층을 구비하는, 세라믹 기관.

청구항 6

세라믹 기관에 있어서 배선층을 형성하고, 미소성의 세라믹층과 동시에 소성되는 미소성의 은계 도체 재료로서,
금속 붕화물을 함유하는 것을 특징으로 하는, 은계 도체 재료.

청구항 7

유리를 함유하는 세라믹 기관의 제조 방법에 있어서,
미소성의 은계 도체 재료의 입자를 미소성의 세라믹층에 배치하여 소성하는 소성 공정을 구비하고,
상기 미소성의 은계 도체 재료의 입자는, 금속 붕화물 또는 금속 규화물 중 적어도 하나로 코팅되어 있는 것을
특징으로 하는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 세라믹 기관의 제조 방법, 세라믹 기관 및 은계 도체 재료에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 세라믹 기관으로는, LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) 기관이라고도 불리는 저온 소성 세라믹 다층 기관이 알려져 있다. LTCC 기관은, 통상적으로 미소성의 도체 재료에 의해 배선 패턴이 형성된 그린 시트를 복수 적층하여 소성함으로써 제조된다 (예를 들어, 하기 특허문헌 1, 2 등).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평6-252524호
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2007-234537호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] LTCC 기관에 한정하지 않고, 은계 도체 재료를 사용한 세라믹 기관의 제조 공정에서는, 소성 중에 도체 재료 중의 은이 세라믹 층에 확산됨으로써, 보이드라고도 불리는 공극이나, 기관의 변형, 변색 등의 문제가 발생한다는 문제가 있었다. 종래부터, 은계 도체 재료 중에, 소성 중에 있어서의 은의 확산을 억제하기 위한 여러 가지 물질을 첨가하는 기술이 제안되어 있다. 예를 들어, 상기의 특허문헌 1의 기술에서는, 은계 도체층 분말의 표면을, 안티몬의 염 또는 안티몬산염으로 코팅하고 있다. 또, 특허문헌 2의 기술에서는, 도체 페이스트 중에 Si 분말을 첨가하고 있다.

[0005] 그러나, 그러한 물질을 은계 도체 재료 중에 첨가한 경우에도, 당해 물질에 의한 은의 확산을 억제하기 위한 반응이 소성 온도 부근에 있어서 기대대로 일어나지 않아, 은의 확산을 억제하는 효과가 충분히 얻어지지 않는 경우가 있었다. 이와 같이, 세라믹 기관의 제조 공정에 있어서, 소성 중에 있어서의 은의 확산을 억제하는 것에 대해서는 여전히 개선의 여지가 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, 종래와는 상이한 방법에 의해, 적어도 상기 서술한 과제를 해결하기 위해서 이루어진 것으로, 이하의 형태로 하여 실현할 수 있다.

[0007] [1] 본 발명의 제 1 형태에 의하면, 유리를 함유하는 세라믹 기관의 제조 방법이 제공된다. 이 제조 방법은 소성 공정을 구비한다. 상기 소성 공정은, 미소성의 은계 도체 재료를 미소성의 세라믹층에 배치하여 소성하는 공정이어도 된다. 상기 미소성의 은계 도체 재료는, 금속 붕화물 또는 금속 규화물 중 적어도 하나를 함유해도 된다. 이 형태의 제조 방법에 의하면, 미소성의 은계 도체 재료 중에 금속 붕화물 또는 금속 규화물 중 적어도 하나가 첨가되어 있는 것에 의해, 소성 중에 있어서의 은의 확산이 억제된다. 또한, 미소성의 은계 도체 재료는, 미소성의 세라믹층의 표면에 배치되어도 되고, 미소성의 세라믹층끼리의 사이나, 미소성 세라믹층에 형성되어 있는 관통공 안에 배치되어도 된다.

[0008] [2] 상기 형태의 제조 방법에 있어서, 상기 금속 붕화물은, 육붕화탄탄, 육붕화규소, 이붕화티탄, 이붕화탄탈 중 적어도 하나를 함유해도 된다. 이 형태의 제조 방법에 의하면, 소성 중에 있어서의 은의 확산이 보다 효과적으로 억제된다.

[0009] [3] 상기 형태의 제조 방법에 있어서, 상기 금속 규화물은, 이규화티탄, 이규화지르코늄, 이규화텅스텐, 이규화크롬, 이규화몰리브덴, 이규화탄탈 중 적어도 하나를 함유해도 된다. 이 형태의 제조 방법에 의하면, 소성 중에 있어서의 은의 확산이 보다 효과적으로 억제된다.

[0010] [4] 상기 형태의 제조 방법에 있어서, 상기 미소성의 은계 도체 재료는 상기 금속 붕화물 또는 상기 금속 규화물을 함유하고, 상기 미소성의 은계 도체 재료의 무기 성분 중에 있어서의 상기 금속 붕화물 또는 상기 금속 규화물의 함유율은 3 체적% 보다 크고, 20 체적% 보다 작아도 된다. 이 형태의 제조 방법에 의하면, 소성 중에 있어서의 은의 확산이 보다 효과적으로 억제됨과 함께, 기관의 도체 중에 불순물이 잔류되는 것이 억제된

다.

- [0011] [5] 상기 형태의 제조 방법에 있어서, 상기 미소성의 은계 도체 재료는 은 분말을 함유하고, 상기 금속 봉화물 또는 상기 금속 규화물 중 적어도 하나는, 상기 은계 도체 재료에 있어서, 상기 은 분말의 표면에 부착되어 있어도 된다. 이 형태의 제조 방법이면, 소성 중에 있어서의 은의 산화가 보다 효과적으로 억제되기 때문에, 세라믹층으로의 은의 확산의 억제 효과가 높아진다.
- [0012] [6] 본 발명의 제 2 형태에 의하면, 세라믹 기판이 제공된다. 이 세라믹 기판은, 상기 형태의 제조 방법 중 어느 하나에 기재된 소성 공정을 거쳐 형성된 세라믹층과, 은계 도체의 배선층을 구비해도 된다. 이 형태의 세라믹 기판에 의하면, 보이드나, 휨, 변색 등의 문제의 발생이 억제되고 있다.
- [0013] [7] 본 발명의 제 3 형태에 의하면, 세라믹 기판에 있어서 배선층을 형성하고, 미소성의 세라믹층과 동시에 소성되는 미소성의 은계 도체 재료가 제공된다. 이 형태의 은계 도체 재료는, 금속 봉화물 또는 금속 규화물 중 적어도 하나를 함유해도 된다. 이 형태의 은계 도체 재료에 의하면, 세라믹 기판의 제조 공정에 있어서 은의 확산의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 이 형태의 은계 도체 재료에 있어서, 상기 금속 봉화물은, 육붕화탄탄, 육붕화규소, 이붕화티탄, 이붕화탄탈 중 적어도 하나를 함유해도 된다. 또, 이 형태의 은계 도체 재료에 있어서, 상기 금속 규화물은, 이규화티탄, 이규화지르코늄, 이규화텅스텐, 이규화크롬, 이규화몰리브덴, 이규화탄탈 중 적어도 하나를 함유해도 된다.

발명의 효과

- [0014] 상기 서술한 본 발명의 각 형태가 갖는 복수의 구성 요소는 모든 것이 필수인 것은 아니고, 상기 서술한 과제와 일부 또는 전부를 해결하기 위해서, 혹은, 본 명세서에 기재된 효과의 일부 또는 전부를 달성하기 위해서, 적절히 상기 복수의 구성 요소의 일부의 구성 요소에 대해, 그 변경, 삭제, 새로운 다른 구성 요소와의 교체, 한정 내용의 일부 삭제를 실시하는 것이 가능하다. 또, 상기 서술한 과제의 일부 또는 전부를 해결하기 위해, 혹은, 본 명세서에 기재된 효과의 일부 또는 전부를 달성하기 위해서, 상기 서술한 본 발명의 일 형태에 포함되는 기술적 특징의 일부 또는 전부를 상기 서술한 본 발명의 다른 형태에 포함되는 기술적 특징의 일부 또는 전부와 조합하여, 본 발명의 독립된 일 형태로 하는 것도 가능하다.
- [0015] 본 발명은, 세라믹 기판의 제조 방법, 세라믹 기판 및 은계 도체 재료 이외의 여러 가지 형태로 실현하는 것도 가능하다. 예를 들어, 세라믹 기판의 소성 방법이나, 은계 도체 재료의 제조 방법, 그것들의 방법을 실현하는 장치 등의 형태로 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1 은 LTCC 기판의 구성을 나타내는 개략도.
 도 2 는 LTCC 기판의 제조 공정의 순서를 나타내는 공정도.
 도 3 은 도체 페이스트에 대한 첨가제의 첨가에 의한 은의 확산 억제 효과를 검증한 실험의 결과를 나타내는 설명도.
 도 4 는 LTCC 기판의 SEM 화상과, 은의 농도 분포를 나타내는 화상을 나타내는 설명도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] A. 실시형태 :
- [0018] 도 1 은, 본 발명의 일 실시형태로서의 LTCC 기판 (10) 의 구성을 나타내는 개략도이다. 세라믹 기판인 LTCC 기판 (10) 은, 예를 들어, 컴퓨터나 통신 기기 등에서 사용되는 전자 부품이나, 고주파 모듈, IC 패키지, 배선 기판 등에 사용된다. LTCC 기판 (10) 은, 복수의 세라믹 절연층 (11) 이 적층된 다층 구조를 가지고 있다. 세라믹 절연층 (11) 은, 소성 온도가 1000 ℃ 이하인 저온 소성에 의해 생성되는 세라믹층이다.
- [0019] 각 세라믹 절연층 (11) 에는, 비아 전극 (12) 을 배치하기 위한 관통공인 비아 (via) 가 형성되어 있다. 각 세라믹 절연층 (11) 사이에는 내층 전극 (13) 과 외부 전극 (14) 을 포함하는 배선층이 형성되어 있고, 각 배선층은 세라믹 절연층 (11) 에 형성되어 있는 비아 전극 (12) 을 개재하여 전기적으로 접속되어 있다.
- [0020] 본 실시형태의 LTCC 기판 (10) 에서는, 각 전극 (12 ~ 14) 은, 은을 주성분으로 하는 은계의 도체 재료에 의해 구성된다. 본 명세서에 있어서 「주성분」이란, 혼합물에 있어서의 전체의 50 중량% 이상의 함유율을 차지

하는 재료 성분을 의미한다. LTCC 기판 (10) 의 최외표면에는, 외부 전극 (14) 에 접속되는 저항체 등의 수동 소자나 IC 등의 능동 소자 등이 배치된다. 본 명세서에서는, 수동 소자나 능동 소자에 대한 도시 및 상세한 설명은 생략한다.

- [0021] 도 2 는, LTCC 기판 (10) 의 제조 공정의 순서를 나타내는 공정도이다. LTCC 기판 (10) 은, 미소성의 세라믹 재료 (그린 시트) 와, 미소성의 은계 도체 재료를 저온에서 동시 소성함으로써 제조된다.
- [0022] 공정 1 에서는, 세라믹 입자와 유리 입자를 함유하는 미소성의 세라믹층을 구성하는 그린 시트가 준비된다. 그린 시트는, 유리 분말 및 무기 필러를 함유하는 무기 성분과, 바인더 성분과 가소제와 용제를 혼합한 세라믹 슬러리를 닥터 블레이드법 등에 의해 시트상으로 성형함으로써 제조된다.
- [0023] 공정 2 에서는, 전극 (12 ~ 14) 을 구성하는 미소성의 은계 도체 재료인 도체 페이스트가 준비된다. 도체 페이스트는, 무기 성분인 은계 재료의 분말 및 유리 분말과, 바니시 성분인 수지 및 유기 용제를 혼합하여 제조된다.
- [0024] 여기서, 본 발명의 발명자는, 도체 페이스트 중의 무기 성분에 금속 붕화물 또는 금속 규화물 중 적어도 하나를 첨가함으로써, 후술하는 소성 공정에 있어서 도체 페이스트 중의 은 혹은 은 성분이 세라믹 절연층 중에 확산되는 것이 억제되는 것을 알아내었다. 이것은, 소성 공정 중에 있어서의 금속 붕화물 또는 금속 규화물의 산화 반응에 의해 도체 페이스트 근방의 산소가 소비됨으로써, 도체 페이스트 중의 은의 산화가 억제되기 때문이라고 추찰된다.
- [0025] 본 실시형태에서는, 공정 2 에 있어서, 도체 페이스트에, 금속 붕화물 또는 금속 규화물 중 적어도 하나를 함유하는 첨가제가 첨가된다. 도체 페이스트에 첨가되는 첨가제로는, 예를 들어, 이하의 물질을 사용할 수 있다.
- [0026] 금속 붕화물의 구체예로는, 육붕화란탄 (LaB_6), 육붕화규소 (SiB_6), 이붕화티탄 (TiB_2), 이붕화탄탈 (TaB_2), 이붕화니오브 (NbB_2), 이붕화크롬 (CrB_2), 붕화몰리브덴 (MoB), 이붕화지르코늄 (ZrB_2), 붕화텅스텐 (WB), 이붕화바나듐 (VB_2), 이붕화하프늄 (HfB_2) 등을 들 수 있다. 또, 금속 규화물의 구체예로는, 이규화지르코늄 (ZrSi_2), 이규화티탄 (TiSi_2), 이규화텅스텐 (WSi_2), 이규화몰리브덴 (MoSi_2), 이규화탄탈 (TaSi_2), 이규화크롬 (CrSi_2), 이규화니오브 (NbSi_2), 이규화철 (FeSi_2), 이규화하프늄 (HfSi_2) 등을 들 수 있다.
- [0027] 상기 금속 붕화물 및 금속 규화물은 어디까지나 예시에 지나지 않는다. 첨가제로는, 상기 이외의 금속 붕화물 및 금속 규화물이어도 된다. 단, 첨가제로서의 금속 붕화물 및 금속 규화물은, 후술하는 소성 공정 중에 산소와의 반응을 개시하는 것이 바람직하다. 특히, 금속 붕화물 및 금속 규화물은, 그 산화 온도가 후술하는 공정 4 의 소성 공정에 있어서의 소성 온도보다 낮은 것이 바람직하다. 여기서, 「산화 온도」는, 산화 반응이 발생하는 피크의 온도를 나타내는 값으로, 열중량·시차열 분석 (TG-DTA) 에 의해 측정되는 값이다. 구체적으로, 첨가제로서의 금속 붕화물 및 금속 규화물의 산화 온도는 800 ℃ 이하인 것이 바람직하고, 700 ℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또, 첨가제로서의 금속 붕화물 및 금속 규화물의 산화 온도는 400 ℃ 이상인 것이 바람직하고, 500 ℃ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 소성 공정 중에 그린 시트 중의 유리 재료가 연화되었을 때, 산화된 은이 당해 유리 재료에 젖지 않으면, 은의 확산은 억제된다. 이것으로부터, 첨가제로서의 금속 붕화물 및 금속 규화물의 산화 온도는 공정 1 에서 준비되는 그린 시트에 함유되는 유리 재료의 유리 전이점보다 낮은 것이 바람직하다고도 할 수 있다.
- [0028] 첨가제는, 예를 들어, 무기 성분과 바니시 성분을 혼합할 때 동시에, 혹은, 혼합한 후에, 분말 상태로 첨가되어도 된다. 혹은, 첨가제는, 무기 성분과 바니시 성분을 혼합하기 전에, 무기 성분에 함유되는 은계 재료의 입자 표면을 코팅하도록 은계 재료에 부착된 상태로 첨가되어도 된다. 첨가제에 의한 은계 재료의 코팅 방법으로는, 예를 들어, 이하의 방법이 있다. 먼저, 유기 용매 (톨루엔이나 자일렌, 그 밖의 알코올 등) 에 첨가제를 용해 또는 분산시킨다. 다음으로, 그 용해액 또는 분산액에, 은계 재료의 분말을 분산·현탁시키고, 소정의 시간만큼 정지 (靜置) 또는 교반하여, 은계 재료의 분말의 표면에 첨가제를 부착시킨다. 이와 같이, 은계 재료를 첨가제로 코팅해 두면, 그 코팅층에 의해 은의 산화가 보다 억제되게 되어, 은의 확산 효과가 높아진다. 또한, 첨가제는, 도체 페이스트에 대해, 상기 이외의 다른 방법에 의해 첨가되어도 된다.
- [0029] 도체 페이스트의 무기 성분 중에 있어서의 첨가제의 함유율은, 체적 백분율로, 3 체적% (vol%) 보다 큰 것이 바람직하고, 5 체적% 보다 큰 것이 보다 바람직하다. 이로써, 은의 확산 효과를 보다 확실하게 얻을 수 있다. 또, 도체 페이스트에 있어서의 첨가제의 함유율은 20 체적% 보다 작은 것이 바람직하고, 18체적% 보

다 작은 것이 보다 바람직하다. 이로써, 도체 페이스트 중의 첨가제에서 유래하는 불순물이, 소성 후의 LTCC 기관 (10) 중에 잔류되는 것이 억제된다.

[0030] 공정 3 에서는, 상기 도체 페이스트가 그린 시트에 배치된다. 구체적으로는, 그린 시트에 펀치 가공 등의 친공 가공에 의해 비아가 형성되고, 당해 비아에 도체 페이스트가 충전된다. 그리고, 스크린 인쇄법 등의 인쇄에 의해, 그린 시트의 각 면에, 배선 패턴이 도체 페이스트에 인쇄된다. 배선 패턴이 형성된 후에, 각 그린 시트가 적층됨으로써 미소성 적층체가 구성된다.

[0031] 공정 4 에서는, 그 미소성 적층체가 저온 소성된다. 공정 4 에 있어서의 소성 온도는, 공정 1 에 있어서 준비되는 그린 시트의 재료 성분의 유리 전이 온도에 따라 미리 설정된 온도이면 된다. 구체적으로는, 공정 4 의 소성 온도는, 예를 들어, 750 ~ 950 °C 정도의 온도여도 된다. 공정 4 이후, LTCC 기관 (10) 이 완성된다. 완성 후의 LTCC 기관 (10) 에는, 외부 전극 (14) 에 접속되는 수동 소자나 능동 소자 등이 배치된다.

[0032] 상기 서술한 바와 같이, 본 실시형태의 LTCC 기관 (10) 이면, 공정 2 에 있어서, 도체 페이스트에 금속 봉화물 또는 금속 규화물이 첨가되어 있는 것에 의해 은계 도체 재료로부터 세라믹 절연층 (11) 에 은이 확산되는 것이 억제되고 있다. 그 때문에, 은의 확산에 의한 세라믹 절연층 (11) 에 있어서의 절연성의 저하가 억제된다. 또, 배선 패턴 근방에 있어서의 세라믹의 조성의 변화에서 기인하는 국소적인 변색이나, 국소적인 강도의 저하 등이 억제된다. 그 외에, 도체 페이스트 근방만의 소성 수축의 진행이 촉진되는 것이 억제되고, 각 전극 (12 ~ 14) 과 세라믹 절연층 (11) 사이에 공극 (보이드) 이 생기는 것이 억제된다.

[0033] 도 3 은, 도체 페이스트에 대한 첨가제의 첨가에 의한 은의 확산 억제 효과를 검증한 실험 결과를 나타내는 설명도이다. 이 실험에서는, 첨가제가 첨가된 도체 페이스트를 사용한 LTCC 기관의 샘플 S01 ~ S18 (결번 : S04, S16) 과, 첨가제가 첨가되어 있지 않은 도체 페이스트를 사용한 LTCC 기관의 샘플 T01 ~ T03 에 대해, 세라믹 절연층 중으로의 은의 확산이 검증되었다. 각 샘플 S01 ~ S18 (결번 : S04, S16), T01 ~ T03 의 구체적인 제조 조건은 이하와 같다.

[0034] <그린 시트의 조성>

[0035] 샘플 S01 ~ S03, S05 ~ S12, S18, T01, T03 에 대해서는, SiO₂-B₂O₃-CaO 계의 유리알루미나 (Al₂O₃) 를 함유하는 그린 시트를 제조하였다. 또, 샘플 S13 ~ S15, S17, T02 에 대해서는, SiO₂-CaO-BaO-MgO 계의 유리알루미나 (Al₂O₃) 를 함유하는 그린 시트를 제조하였다.

[0036] <그린 시트의 제조 순서>

[0037] (1) 실리카 (SiO₂) 나 알루미나 (Al₂O₃), 붕산 (H₃BO₃) 을 주성분으로 하는 붕산계 유리 분말과, 알루미나 분말을 체적비로 60 : 40, 총량으로 1 kg, 알루미나제 포트에 투입하였다.

[0038] (2) 당해 알루미나제 포트에, 추가로 아크릴 수지를 120 g 과, 용제인 메틸에틸케톤 (MEK) 과, 가소제인 프탈산 디옥틸 (DOP) 을 원하는 슬러리 점도나 시트 강도를 확보할 수 있는 만큼의 양을 투입하였다.

[0039] (3) 상기 재료를 5 시간 혼합하여 세라믹 슬러리를 얻었다.

[0040] (4) 상기 세라믹 슬러리를 사용하여, 닥터 블레이드법에 의해, 두께 0.15 mm 의 그린 시트를 제조하였다.

[0041] <도체 페이스트>

[0042] (1) 샘플 S01 ~ S17 (결번 : S04, S16) 용의 도체 페이스트

[0043] 이하의 무기 성분과, 바니시 성분과, 첨가제를 3 분율 밀을 사용하여 혼련하여, 샘플 S01 ~ S17 용의 도체 페이스트를 제조하였다.

[0044] · 무기 성분 : 은 분말, 붕규산계 유리 분말

[0045] · 바니시 성분 : 에틸셀룰로오스 수지, 터피네올 용제

[0046] · 첨가제 : LaB₆, SiB₆, TiB₂, TaB₂, ZrSi₂, TiSi₂, WSi₂, CrSi₂, MoSi₂, TaSi₂ 중 어느 하나

[0047] 도체 페이스트의 무기 성분 중에 있어서의 첨가제의 함유율은, 샘플 S01 ~ S03, S05 ~ S10, S13 ~ S15 용에 대해서는 15 체적% 로 하고, 샘플 S11, S17 용에 대해서는 9 체적% 로 하고, 샘플 S12 용에 대해서는 3 체적% 로 하였다. 또한, 표 중의 산화 온도는, TG-DTA 법에 의한 측정값이다.

- [0048] (2) 샘플 S18 용의 도체 페이스트
- [0049] 무기 성분인 은 분말의 표면을, 첨가제인 SiB_6 에 의해 코팅한 후에, 상기 무기 성분과, 바니시 성분을 3 분율 밀을 사용하여 혼련하여 샘플 S18 용의 도체 페이스트를 제조하였다. 도체 페이스트 중에 있어서의 첨가제의 함유율은 15 체적% 로 하였다.
- [0050] (3) 샘플 T01 ~ T03 용의 도체 페이스트
- [0051] 샘플 T01, T02 용의 도체 페이스트는, 첨가제를 첨가하지 않았던 점 이외에는, 상기 샘플 S01 ~ S17 (결번 : S04, S16) 용의 도체 페이스트와 동일한 방법으로 제조하였다. 샘플 T03 용의 도체는, 첨가제로서 금속 붕화물이나 금속 규화물이 아니라, SiO_2 를 첨가한 점 이외에는, 상기 샘플 S01 ~ S17 (결번 : S04, S16) 용의 도체 페이스트와 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0052] <미소성 적층체의 제조와 소성>
- [0053] (1) 그린 시트에 비아를 형성하고, 도전 페이스트를 충전하여, 그린 시트의 표면에 도체 페이스트에 의해 배선 패턴을 형성하였다. 배선 패턴이 형성된 그린 시트를 적층하여 미소성 적층체를 제조하였다.
- [0054] (2) 각 샘플 T1 ~ T8 의 미소성 적층체를 소성하였다. $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 계의 그린 시트를 사용하고 있는 샘플 S01 ~ S03, S05 ~ S12, S18, T01, T03 에 대해서는, 소성 온도를 약 850 °C 로 하였다. 또, $\text{SiO}_2\text{-CaO-BaO-MgO}$ 계의 그린 시트를 사용하고 있는 샘플 S13 ~ S15, S17, T02 에 대해서는, 소성 온도를 약 900 °C 로 하였다. 어느 샘플 S01 ~ S18 (결번 : S04, S16), T01 ~ T03 에 대해서도 소성 시간은 약 60 분으로 하였다.
- [0055] 도 4 를 참조하여, 도 3 의 표에 나타내고 있는 「은의 확산 거리」에 대해 설명한다. 도 4 의 (A) ~ (G) 란에는 각각 LTCC 기관의 적층 방향에 평행한 단면에 있어서의 SEM 화상과, 당해 SEM 화상과 동일한 단면에 있어서 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 에 의해 얻어진 화상이 상하로 나열되어 배치되어 있다. EPMA 에 의해 얻어진 화상 (이하, 간단히 「EPMA 화상」이라고도 부른다)에는, 은의 농도 분포가 은의 농도의 레벨에 따른 색으로 나타나 있다. 도 4 의 (A) ~ (F) 란에는 각각, 첨가제로서 SiB_6 , TiB_2 , ZrSi_2 , TiSi_2 , WSi_2 , CrSi_2 를 첨가한 도체 페이스트를 사용하여 제조된 샘플 S02, S03, S05 ~ S08 의 SEM 화상 및 EPMA 화상이 배치되어 있다. 도 4 의 (G) 란에는, 첨가제를 첨가하지 않은 도체 페이스트를 사용하여 제조된 샘플 T01 의 SEM 화상 및 EPMA 화상이 배치되어 있다. SEM 화상 및 EPMA 화상의 중앙에는, 은계 도체에 의해 구성되어 있는 내층 전극이 화상의 좌우 방향으로 연장되어 있다. 도 4 의 (G) 란에 나타내는 EPMA 화상에서는, 내층 전극으로부터 화상의 상하 방향에 있어서의 넓은 범위에 걸쳐서 내층 전극과 동일한 정도의 농도의 은이 확산되어 분포되어 있다. 본 발명의 발명자는, 각 샘플 S01 ~ S18 (결번 : S04, S16), T01 ~ T03 의 소정의 연마 단면에 있어서의 SEM 화상 및 EPMA 화상을 취득하였다. 그리고, EPMA 화상에 있어서, 내층 전극이 세라믹 절연층에 접하는 전극 계면에 있어서의 Ag 농도를 기준값으로 하여, 세라믹 절연층 중 Ag 농도가 기준값의 절반 이하가 되는 영역까지의 전극 계면으로부터의 거리를 5 개 지점에서 측정하고, 그 평균값을 「은의 확산 거리」로 하였다.
- [0056] 금속 규화물 또는 금속 붕화물의 첨가제가 첨가된 도체 페이스트를 사용하여 제조된 샘플 S01 ~ S18 (결번 : S04, S16) 에서는, 모두 은의 확산 거리가 30 μm 이하였다. 이에 반해, 금속 규화물 또는 금속 붕화물의 첨가제가 첨가된 도체 페이스트를 사용하지 않은 샘플 T01 ~ T03 에서는, 은의 확산 거리가 30 μm 보다 커졌다. 이 결과로부터, 도체 페이스트 중에 첨가된 금속 규화물 또는 금속 붕화물에 의해, 소성 중에 있어서의 도체 재료로부터의 은의 확산이 억제된 것을 알 수 있다.
- [0057] 그린 시트의 조성이 상이한 경우에도, 동일한 첨가제가 첨가되어 있으면, 은의 확산이 거의 동일하게 억제되었다 (샘플 S01 ~ S03, S13 ~ S15 및 샘플 S11, S17). 또, 첨가제는, 분말로서 도체 페이스트에 첨가된 경우에도, 은 분말의 코팅제로서 도체 페이스트에 첨가된 경우에도, 은의 확산이 높은 레벨로 억제된 것을 나타내는 결과가 얻어졌다 (샘플 S01, S18).
- [0058] 특히, 첨가제로서, LaB_6 , SiB_6 , TiB_2 , TaSi_2 , ZrSi_2 를, 3 체적% 보다 큰 함유율로, 도체 페이스트에 첨가한 샘플 S01 ~ S03, S05, S10 ~ S15, S17, S18 에서는, 모두 은의 확산 거리가 5 μm 보다 작은 값으로 억제되었다. 여기서, SiB_6 을 첨가제로서 사용하는 경우에는, 소성 중의 산화 반응에 의해 발생하는 SiO_2 가

세라믹 절연층 중에 잔류한다. 요컨대, 샘플 S02 와 같이, SiB_6 을 첨가재로서 사용하는 경우에는, 세라믹 절연층에 함유되어 있는 것과 동일한 조성의 화합물이 잔류할 뿐으로, 세라믹 절연층 중에 있어서의 불순물의 혼입이 억제된다.

[0059] 이상과 같이, 본 실시형태의 제조 공정 (도 2) 이면, 도체 페이스트 중에 첨가된 금속 붕화물 또는 금속 규화물에 의해, 소성 공정 중에 도체 재료 중으로부터 은이 확산되는 것이 억제된다. 따라서, 그 제조 공정에 의해 제조된 LTCC 기판 (10) 이면, 소성 공정 중에 있어서의 도체 재료 중으로부터의 은의 확산에서 기인하는 보이드의 발생이나 세라믹 기판의 열화 등의 여러 가지 문제의 발생이 억제된다.

[0060] B. 변형예 :

[0061] B1. 변형예 1 :

[0062] 상기 실시형태에서는, 도체 페이스트에 첨가되는 첨가재로서, 일 종류의 금속 붕화물 또는 일 종류의 금속 규화물 중 어느 것이 첨가되어 있다. 이에 대하여, 도체 페이스트에는, 금속 붕화물과 금속 규화물의 양방이 첨가재로서 첨가되어도 된다. 또, 복수 종류의 첨가재로서 금속 붕화물이 조합되어 첨가되어도 되고, 복수 종류의 금속 규화물이 첨가재로서 조합되어 첨가되어도 된다. 혹은, 일 종류 또는 복수 종류의 금속 붕화물이 일 종류 또는 복수 종류의 금속 규화물과 조합되어 첨가재로서 첨가되어도 된다.

[0063] B2. 변형예 2 :

[0064] 상기 실시형태에서는, LTCC 기판의 제조 공정에 있어서, 은계 도체 재료인 도체 페이스트에, 금속 붕화물 또는 금속 규화물 중 적어도 하나가 첨가재로서 첨가되어 있다. 이에 대하여, LTCC 기판 이외의 세라믹 기판의 제조 공정에 있어서, 은계 도체 재료에, 상기 첨가재가 첨가되어도 된다. 예를 들어, 소성 온도가 1000 °C 이상인 세라믹 기판의 제조 공정에 있어서 상기 첨가재가 첨가되어도 된다. 또, 금속 붕화물 또는 금속 규화물 중 적어도 하나가 첨가되어 있는 은계 도체 재료는 페이스트상이 아니어도 되며, 예를 들어, 분말상이어도 된다.

[0065] B3. 변형예 3 :

[0066] 상기 실시형태에서는, 그린 시트의 제조에 있어서, 무기 필러로서 알루미늄을 사용하고 있다. 이에 대하여, 그린 시트의 제조에 사용되는 무기 필러로는, 알루미늄 이외의 재료가 사용되어도 된다. 무기 필러로는, 예를 들어, 멀라이트를 사용할 수 있다.

[0067] 본 발명은, 상기 서술한 실시형태나 실시예, 변형예에 한정되는 것은 아니고, 그 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서 여러 가지 구성으로 실현할 수 있다. 예를 들어, 발명의 개요의 란에 기재한 각 형태 중의 기술적 특징에 대응하는 실시형태, 실시예, 변형예 중의 기술적 특징은, 상기 서술한 과제 of 일부 또는 전부를 해결하기 위해서, 혹은, 상기 서술한 효과의 일부 또는 전부를 달성하기 위해서, 적절히 교체나, 조합을 실시할 수 있다. 또, 그 기술적 특징이 본 명세서 중에 필수적인 것으로서 설명되어 있지 않으면, 적절히 삭제할 수 있다.

부호의 설명

[0068] 10 : LTCC 기판

11 : 세라믹 절연층

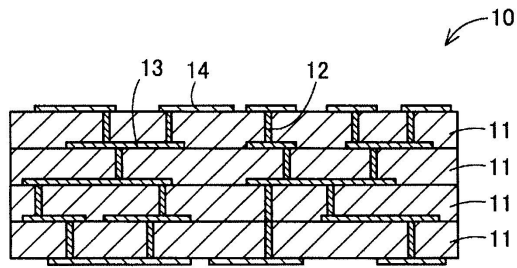
12 : 비아 전극

13 : 내층 전극

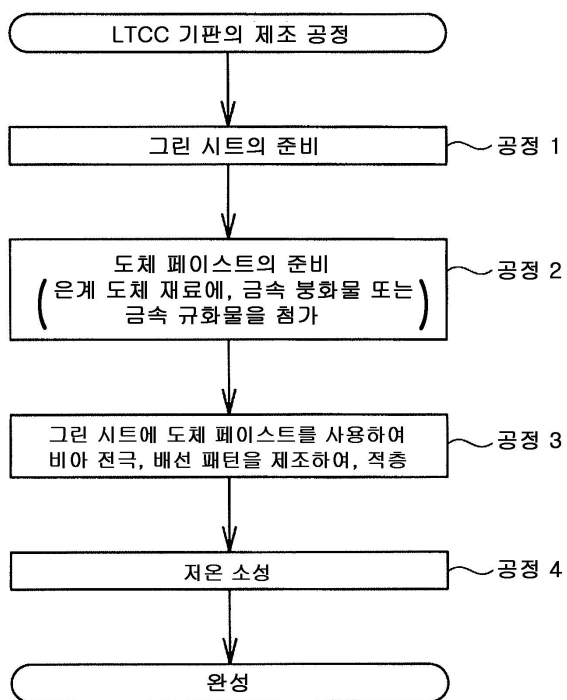
14 : 외부 전극

도면

도면1



도면2



도면3

샘플 No.	첨가제		그린 시트의 조성	소성 온도 [°C]	염의 확산 거리 [μ m]
	조성	산화 온도 [°C]			
S01	LaB ₆	680	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	5 미만
S02	SiB ₆	580	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	5 미만
S03	TiB ₂	450	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	5 미만
S05	ZrSi ₂	760	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	5 미만
S06	TiSi ₂	530	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	14
S07	WSi ₂	610	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	15
S08	CrSi ₂	1000	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	26
S09	MnSi ₂	400	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	28
S10	TaSi ₂	900	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	5 미만
S11	LaB ₆	680	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	5 미만
S12	LaB ₆	680	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	5 미만
S13	LaB ₆	680	SiO ₂ -CaO-BaO-MgO계	900	5 미만
S14	SiB ₆	580	SiO ₂ -CaO-BaO-MgO계	900	5 미만
S15	TiB ₂	450	SiO ₂ -CaO-BaO-MgO계	900	5 미만
S17	LaB ₆	680	SiO ₂ -CaO-BaO-MgO계	900	5 미만
S18	SiB ₆ (합물)	580	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	5 미만
T01	없음	-	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	42
T02	없음	-	SiO ₂ -CaO-BaO-MgO계	900	33
T03	SiO ₂	-	SiO ₂ -B ₂ O ₃ -CaO계	850	39

도면4

