

(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
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号

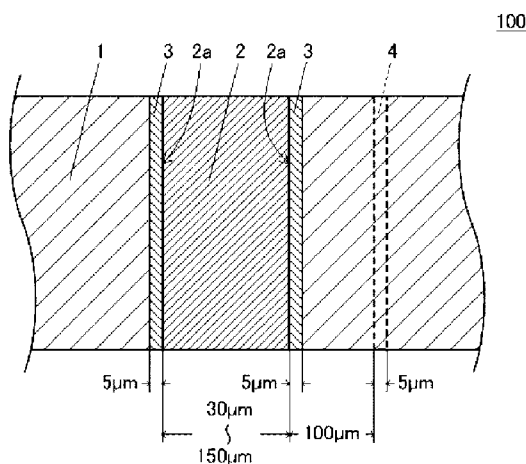
WO 2016/167355 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 3/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/062132
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 15 日(15.04.2016)
- (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 2015-085304 2015 年 4 月 17 日(17.04.2015) 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 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 鷺見 高弘(SUMI, Takahiro); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 岡 隆宏(OKA, Takahiro); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 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 1 〇 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市
- 北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー 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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CERAMIC WIRING BOARD, AND METHOD FOR MANUFACTURING CERAMIC WIRING BOARD

(54) 発明の名称: セラミック配線基板およびセラミック配線基板の製造方法

[図1]
FIG.1



(57) Abstract: A ceramic wiring board (100) is provided with a ceramic insulator (1) and a via conductor (2). The ceramic insulator (1) contains a crystalline material and an amorphous material. The via conductor (2) contains a metal and an oxide. The crystalline material and the oxide contains at least one metal element in common. In the ceramic insulator (1), the concentration of the metal element in 5-μm-thick cylindrical regions (3) surrounding and adjacent to the via conductor (2) is higher than the concentration of the metal element in a region (4) other than the cylindrical region.

(57) 要約: セラミック配線基板 (100) は、セラミック絶縁体 (1) とビア導体 (2) とを備える。セラミック絶縁体 (1) は、結晶質と非晶質とを含む。ビア導体 (2) は、金属と酸化物とを含む。結晶質と酸化物とは、少なくとも 1 種の金属元素を共通して含む。セラミック絶縁体 (1) において、ビア導体 (2) を取り囲んで隣接する厚さ 5 μm の筒状領域 (3) での金属元素の濃度は、筒状領域以外の領域 (4) での金属元素の濃度より高い。

明 細 書

発明の名称：

セラミック配線基板およびセラミック配線基板の製造方法

技術分野

[0001] この発明は、セラミック配線基板およびセラミック配線基板の製造方法に関するものであり、特に、セラミック配線基板が備えるセラミック絶縁体が結晶質と非晶質とを含む、いわゆるガラスセラミックであるセラミック配線基板に関する。

背景技術

[0002] セラミック配線基板は、セラミック絶縁体と、セラミック絶縁体の主面に直交して形成されるビア導体および平行に形成されるパターン導体と、絶縁体の主面に形成される実装電極とを備えている。そして、セラミック配線基板は、情報通信の高速化に伴い、GHz帯以上の高周波領域で使用されることが多くなっている。そのため、セラミック絶縁体は、伝送損失を低減させるように、例えばガラスセラミックのような低誘電率のものが用いられている。

[0003] また、ビア導体およびパターン導体は、耐マイグレーション性に優れるとされるCuを成分とする金属粉末と、非晶質粉末と、有機ビヒクルとを含む導体ペーストを用いて形成されている。ここで、非晶質粉末は、セラミック配線基板が備えるセラミック絶縁体の原料粉末と金属粉末との、焼結時ににおける収縮挙動を合わせ、セラミック絶縁体と各導体との接合を強固にするために添加されている。さらに、ICチップなどの電子部品が接続される実装電極は、セラミック配線基板の内部に設けられているビア導体の、セラミック配線基板の主面に露出している端部にめっきを施すことにより形成されている。

[0004] このような導体ペーストにより形成された焼成前ビア導体を焼成すると、セラミック配線基板の主面に露出しているビア導体の端部に、導体ペースト

中に含まれていた非晶質が浮き出してくる。そのため、実装電極を形成するためのめっき工程において、ビア導体の端部にめっきが付かないという問題がある。

[0005] そこで、特開２００３－２５８４３３号公報（特許文献１）には、上記の問題を解決しようとするセラミック配線基板の一例が提案されている。

[0006] 図１１は、特許文献１に記載されている、セラミック配線基板２００の模式図である。セラミック配線基板２００は、複数のガラスセラミック層が積層されてなるセラミック絶縁体２１と、その内部に形成されたＣｕまたはＣｕ合金からなるビア導体２２とを含む。ここで、ビア導体２２は、セラミック絶縁体２１の表面に位置する絶縁層２１ｂ中に形成された部分２２ｂの非晶質の含有量が、内部に位置する絶縁層２１ａ中に形成された部分２２ａの非晶質の含有量より少なくなっている。

[0007] そのため、上記の構成を備えたセラミック配線基板２００では、セラミック絶縁体２００とビア導体２２との接合が強固に保たれ、かつビア導体２２の端部における非晶質の浮き出しがないという利点があるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献１：特開２００３－２５８４３３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 以下、発明者がこの発明を為すために検討した内容を説明する。

焼成前セラミック絶縁体と焼成前ビア導体とを備える焼成前セラミック配線基板において、焼成前セラミック絶縁体に含まれている非晶質と、焼成前ビア導体に含まれている非晶質とは、一般に親和性が高くなっている。そのため、焼成前セラミック配線基板の焼成工程において、焼成前セラミック絶縁体に含まれている非晶質が、焼成前ビア導体内に浸入する。それで、焼成前セラミック配線基板の表面近傍の焼成前ビア導体の非晶質の含有量を少な

くしても、焼成前セラミック絶縁体から非晶質が浸入することにより、非晶質の含有量が増加してしまう。その結果、従来と同じく、ビア導体の端部には、非晶質が浮き出してしまう虞がある。

[0010] また、昨今、信号の高速処理のため、ＩＣチップの外部電極の多数化および狭ピッチ化が進められている。それに伴い、ＩＣチップが搭載されるセラミック配線基板の実装電極の多数化および狭ピッチ化が必要とされている。そして、実装電極の多数化および狭ピッチ化のためには、ビア導体の小径化を図る必要がある。

[0011] ビア導体の直径が例えば１００μmより大きい場合には、ビア導体の端部に非晶質が若干浮き出たとしても、めっきによる実装電極の形成に必要な金属部分の露出面積は確保できる。しかしながら、昨今のＩＣチップを搭載できる実装電極に対応するためには、１００μm以下の小径のビア導体の形成が要求されることがある。その場合、焼成前ビア導体の体積に対する、焼成前セラミック絶縁体に含まれている非晶質の浸入量が１００μmより大きい直径を有するビア導体よりも多くなる。その結果、ビア導体の端部に非晶質が浮き出すと、端部がほとんど非晶質によって覆われてしまう。そのため、めっきによる実装電極の形成が困難となる虞がある。

[0012] そこで、この発明の目的は、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しを抑えられ、実装電極のめっきによる形成を確実かつ容易に行なうことができる、セラミック配線基板、およびそのようなセラミック配線基板の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] この発明では、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しを抑えるため、ビア導体を形成する導体ペーストの構成成分についての改良が図られ、その結果としてビア導体近傍のセラミック絶縁体の構造についての改良が図られる。

[0014] この発明は、まずセラミック配線基板に向けられる。

この発明に係るセラミック配線基板は、セラミック絶縁体と、セラミック絶縁体内に設けられたビア導体とを備えるセラミック配線基板である。セラ

ミック絶縁体は、結晶質と非晶質とを含む。ビア導体は、金属と酸化物とを含む。セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とは、1種の金属元素を共通して含んでいる。そして、セラミック絶縁体において、ビア導体を取り囲んで隣接する厚さ5 μm の筒状領域でのその金属元素の濃度は、筒状領域以外の領域での金属元素の濃度より高くなっている。

[0015] 上記のセラミック配線基板では、セラミック絶縁体におけるビア導体を取り囲んで隣接する厚さ5 μm の筒状領域でのその金属元素の濃度は、筒状領域以外の領域での金属元素の濃度より高くなっている。これは、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、ビア導体中の酸化物の成分である上記の金属元素のイオンが、セラミック絶縁体中の非晶質中に拡散するためである。一方、その固溶限は小さいため、上記の金属元素のイオンと非晶質の成分とが反応して、非晶質から結晶質が析出する。

[0016] したがって、上記のセラミック配線基板では、筒状領域中に含まれる非晶質の量が減少している。また、金属元素のイオンと非晶質が反応して結晶質となる際に、非晶質中の高温で融解状態にある非晶質の粘度を下げる働きを有する金属元素（例えばアルカリ土類金属元素）が結晶質中に取り込まれる。そのため、残留した非晶質は、高温での粘度が高くなる。

[0017] そのため、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質が減少し、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しが抑えられている。その結果、上記のセラミック配線基板では、実装電極のめっきによる形成を確実にかつ容易に行なうことができる。また、ビア導体中の酸化物の成分である金属元素のイオンがセラミック絶縁体中の非晶質中に拡散していくことにより、ビア導体とセラミック絶縁体とが強固に接合され、ビア導体とセラミック絶縁体との剥がれが抑えられる。

[0018] この発明に係るセラミック配線基板は、以下の特徴を備えることが好ましい。すなわち、ビア導体中の酸化物の塩基度 $B_{\text{Mi-O}}$ を以下の(1)式および(2)式で表した場合、セラミック絶縁体中の非晶質の塩基度とビア導体中の酸化物の塩基度との差の絶対値が、0.049以下である。

[0019] [数1]

$$B_{Mi-O} = \frac{B_{Mi-O_0} - B_{Si-O_0}}{B_{Ca-O_0} - B_{Si-O_0}}$$

複数の陽イオン成分を含むとき、

…(1)

$$B = \sum_i n_i B_{Mi-O}$$

(n_i は陽イオン M_i の組成比)

[0020] [数2]

$$B_{Mi-O_0} = \frac{(r_{Mi} + 1.4)^2}{2Z_{Mi}} \quad \dots (2)$$

[0021] ここで、 B_{Mi-O_0} は、ある元素の酸化物を M_iO で表した場合の M_iO の酸素供与能力である。 B_{Si-O_0} は、 SiO_2 の酸素供与能力である。 B_{Ca-O_0} は、 CaO の酸素供与能力である。 r_{Mi} は、陽イオン M_i のイオン半径 (Å) である。 Z_{Mi} は、陽イオン M_i の価数である。なお、陽イオン M_i のイオン半径としてPaulingのイオン半径の値を用い、計算値の小数第5位を四捨五入した値を B_{Mi-O} とする。

[0022] 上記のセラミック配線基板では、ビア導体の酸化物とセラミック絶縁体の非晶質との塩基度差が小さいため (0.049以下)、極少量の酸化物しか非晶質中に固溶できない。そのため、拡散した酸化物は非晶質中で不安定となり、結晶化が促進される。したがって、上記のセラミック配線基板では、筒状領域中に含まれる非晶質の量が確実に減少している。また、残留した非晶質は、高温での粘度が確実に高くなる。

[0023] そのため、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質が減少し、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しが確実に抑えられる。その結果、上記のセラミック配線基板では、実装電極のめっきによる形成をより確実かつ容易に行なうことができる。

[0024] この発明に係るセラミック配線基板は、以下の特徴を備えることも好まし

い。すなわち、筒状領域は、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素を構成成分とする結晶質を含む。

[0025] 上記のセラミック配線基板では、筒状領域が上記の金属元素を構成成分とする結晶質を含んでいる。したがって、筒状領域中に含まれる非晶質の量が確実に減少している。また、残留した非晶質は、高温での粘度が確実に高くなる。

[0026] そのため、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質が減少し、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しが確実に抑えられる。その結果、上記のセラミック配線基板では、実装電極のめっきによる形成を確実にかつ容易に行なうことができる。

[0027] また、筒状領域が、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素を構成成分とする結晶質を含むセラミック配線基板は、以下の特徴を備えることがさらに好ましい。すなわち、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素は、Tiである。

[0028] 上記のセラミック配線基板では、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通してTiを含んでいる。Tiは非晶質中への固溶量が少なく、非晶質中で結晶質が析出する際の結晶核として作用し易い。そのため、結晶質と酸化物とが共通して含む金属元素をTiとすることで、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質が効果的に減少する。したがって、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しが確実に抑えられる。その結果、ビア導体中の酸化物を少なくすることにより、ビア導体の低抵抗化と、実装電極のめっきによる効果的な形成とを両立させることができる。

[0029] また、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素がTiであるセラミック配線基板は、以下の特徴を備えることがさらに好ましい。すなわち、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素を構成成分とする結晶質は、BaとTiとS

i とを含んで構成されるフレスノイト型化合物を含んでいる。

[0030] 上記のセラミック配線基板では、上記の金属元素を構成成分とする結晶質は、フレスノイト型化合物を含んでいる。その結果、フレスノイト型化合物によってビア導体とセラミック絶縁体とが、より強固に接合されるため、ビア導体とセラミック絶縁体との剥がれが確実に抑えられる。

[0031] また、筒状領域が、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素を構成成分とする結晶質を含むセラミック配線基板は、以下の特徴を備えることがさらに好ましい。すなわち、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素は、AⅠである。

[0032] セラミック絶縁体中の結晶質と端子電極中の酸化物とが共通してAⅠを含んでいる場合、AⅠにも、焼成前セラミック電子部品を焼成する際に、前述したような焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質を減少させる効果があると考えられる。

[0033] そのため、上記のセラミック電子部品では、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しが確実に抑えられる。その結果、ビア導体中の酸化物を少なくすることにより、ビア導体の低抵抗化と、実装電極のめっきによる効果的な形成とを両立させることができる。

[0034] また、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素がAⅠであるセラミック配線基板は、以下の特徴を備えることがさらに好ましい。すなわち、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素を構成成分とする結晶質は、BaとAⅠとSiとを含んで構成されるセルシアン型化合物を含んでいる。

[0035] 上記のセラミック配線基板では、上記の金属元素を構成成分とする結晶質はフレスノイト型化合物を含んでいる。その結果、フレスノイト型化合物によってビア導体とセラミック絶縁体とが、より強固に接合されるため、ビア導体とセラミック絶縁体との剥がれが確実に抑えられる。

[0036] この発明に係るセラミック配線基板は、以下の特徴を備えることも好まし

い。すなわち、ビア導体の直径は、 $100\mu\text{m}$ 以下である。

[0037] 上記のセラミック配線基板では、ビア導体の直径が $100\mu\text{m}$ 以下である。すなわち、セラミック配線基板の実装電極の多数化および狭ピッチ化に対応するための小径のビア導体であっても、端部が非晶質によって覆われることがなく、実装電極のめっきによる形成を確実かつ容易に行なうことができる。

[0038] この発明に係るセラミック配線基板は、以下の特徴を備えることも好ましい。すなわち、ビア導体は、前記セラミック配線基板の表面に露出している。

[0039] 上記のセラミック配線基板では、ビア導体がセラミック配線基板の表面に露出している。そのような場合でも、前述したようにビア導体の端部の非晶質の浮き出しが抑えられているため、実装電極のめっきによる形成を確実かつ容易に行なうことができる。

[0040] また、この発明は、セラミック配線基板の製造方法にも向けられる。

この発明に係るセラミック配線基板の製造方法は、セラミック絶縁体とビア導体とを備えるセラミック配線基板の製造方法である。そして、以下の第1の工程ないし第6の工程を備える。

[0041] 第1の工程は、セラミック絶縁体の原料粉末を含むグリーンシートを準備する工程である。第2の工程は、グリーンシートのうちの少なくとも1枚に、そのグリーンシートを貫通するビアホールを形成する工程である。第3の工程は、金属粉末と、セラミック絶縁体の原料粉末と共通の1種の金属元素を含む添加物と、有機ビヒクルとを含む導体ペーストを準備する工程である。第4の工程は、ビアホールに導体ペーストを充填する工程である。第5の工程は、ビアホールに導体ペーストが充填されたグリーンシートを含むグリーンシートを積層し、焼成前セラミック絶縁体と焼成前ビア導体とを備える焼成前セラミック配線基板とする工程である。

[0042] 第6の工程は、焼成前セラミック配線基板を焼成し、焼成前セラミック絶縁体を焼結させて、金属元素を含む結晶質と非晶質とを含むセラミック絶縁

体とし、焼成前ビア導体を焼結させて、金属と酸化物とを含むビア導体とする工程である。その際、上記の金属元素を非晶質中に拡散させる。そして、セラミック絶縁体において、ビア導体を取り囲んで隣接する厚さ $5\ \mu\text{m}$ の筒状領域でのその金属元素の濃度が、筒状領域以外の領域での金属元素の濃度より高くなるようにしている。

[0043] 上記のセラミック配線基板の製造方法は、上記の第1の工程ないし第6の工程を備えている。したがって、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質が減少し、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しが抑えられる。その結果、上記のセラミック配線基板では、実装電極のめっきによる形成を確実かつ容易に行なうことができる。

[0044] また、ビア導体中の酸化物の成分である金属元素のイオンがセラミック絶縁体中の非晶質中に拡散していくことにより、ビア導体とセラミック絶縁体とが強固に接合され、ビア導体とセラミック絶縁体との剥がれが抑えられる。

[0045] この発明に係るセラミック配線基板の製造方法は、以下の特徴を備えることが好ましい。すなわち、セラミック絶縁体の原料粉末は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、およびBaを含んで構成される化合物を含んでいる。

[0046] 上記のセラミック配線基板の製造方法は、セラミック絶縁体の原料粉末が SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、およびBaを含んで構成される化合物を含んでいる。したがって、それらの原料の反応焼結により得られるセラミック絶縁体中に、フレスノイト型化合物およびセルシアン型化合物が生成する。その結果、高強度のセラミック配線基板を得ることができる。

[0047] この発明に係るセラミック配線基板の製造方法は、以下の特徴を備えることも好ましい。すなわち、導体ペーストに含まれる添加物は、 TiO_2 粉末および Al_2O_3 粉末の少なくとも一方である。

[0048] 導体ペーストに含まれる添加物が TiO_2 粉末および Al_2O_3 粉末の少なくとも一方である場合、TiイオンおよびAlイオンが前述の添加物から非晶

質中へ拡散したとしても、その固溶量は少ない。したがって、TiおよびAlは、Tiが含まれている結晶質およびAlが含まれている結晶質を、非晶質中に析出させるように作用する。この結晶質の析出には、TiおよびAlと共に非晶質の成分を用いられる。特にTiは非晶質中への固溶量が少なく、非晶質中で結晶質が析出する際の結晶核として作用し易い。

[0049] そのため、上記のセラミック電子部品の製造方法によれば、焼成前電子部品を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質を効果的に減少させ、ビア導体の端部の非晶質による被覆を確実に抑えることができる。その結果、ビア導体中の酸化物を少なくすることができ、ビア導体の低抵抗化と、ビア導体端部へのめっき膜の効果的な形成とを両立させることができる。

[0050] また、導体ペーストに含まれる添加物がTiO₂粉末およびAl₂O₃粉末の少なくとも一方であるセラミック配線基板の製造方法は、以下の特徴を備えることがさらに好ましい。すなわち、TiO₂粉末およびAl₂O₃粉末の比表面積は、10 m²/g以上である。

[0051] 上記のセラミック配線基板の製造方法は、導体ペーストに含まれるTiO₂粉末およびAl₂O₃粉末の比表面積が10 m²/g以上である。TiO₂粉末およびAl₂O₃粉末の比表面積が大きくなると、粉末表面の活性が高くなり、少量の添加でも、TiイオンおよびAlイオンの拡散量を増やすことができる。したがって、ビア導体を取り囲んで隣接する筒状領域に多くの微小なフレスノイト型化合物およびセルシアン型化合物の結晶質を生成させることができる。

[0052] その結果、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質がさらに効果的に減少し、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しが確実に抑えられる。そして、ビア導体中の酸化物を少なくすることにより、ビア導体の低抵抗化と、実装電極のめっきによる効果的な形成とを両立させることができる。

[0053] この発明に係るセラミック配線基板の製造方法は、以下の特徴を備えるこ

とも好ましい。すなわち、導体ペーストに含まれる添加物は、Ti含有有機化合物およびAl含有有機化合物の少なくとも一方である。

[0054] 上記のセラミック配線基板の製造方法は、導体ペーストに含まれる添加物がTi含有有機化合物およびAl含有有機化合物の少なくとも一方である。このTi含有有機化合物もしくはAl含有有機化合物は、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、燃焼酸化して微小な、極めて比表面積の大きなTiO₂もしくはAl₂O₃となる。したがって、TiイオンおよびAlイオンの拡散性が高く、少量の添加で、ビア導体を取り囲んで隣接する筒状領域に多くの微小なフレスノイト型化合物もしくはセルシアン型化合物の結晶質を生成させることができる。

[0055] その結果、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質がさらに効果的に減少し、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しが確実に抑えられる。そして、ビア導体中の酸化物を少なくなることにより、ビア導体の低抵抗化と、実装電極のめっきによる効果的な形成とを両立させることができる。

[0056] この発明に係るセラミック配線基板の製造方法は、以下の特徴を備えることも好ましい。すなわち、第6の工程は、焼成前セラミック絶縁体の焼結開始温度をT₁°Cとしたときに、T₁°C以上(T₁+50)°C以下の温度範囲で1時間以上保持する工程と、(T₁+50)°Cを超える所定の温度で1時間以上保持する工程とを含む。

[0057] 上記のセラミック配線基板の製造方法は、第6の工程が上記の所定の温度プロファイルによる焼成工程である。このような温度プロファイルにより焼成を行なうことにより、前述の焼成前ビア導体に含まれる添加物中の金属元素のうち少なくとも1種を、非晶質中に効果的に拡散させ、結晶質を析出させることができる。

[0058] したがって、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体から焼成前ビア導体に浸入する非晶質が減少し、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しが抑えられる。その結果、上記のセラミック配線基板では

、実装電極のめっきによる形成を確実にかつ容易に行なうことができる。

[0059] また、第6の工程が上記の所定の温度プロファイルによる焼成工程であるセラミック配線基板の製造方法は、以下の特徴を備えることがさらに好ましい。すなわち、第5の工程は、焼成前セラミック配線基板の両主面上に、($T_1 + 50$) °Cでは焼結収縮しない収縮抑制用材料の原料粉末を含む収縮抑制用グリーンシートを積層する工程をさらに含む。

[0060] 上記のセラミック配線基板の製造方法は、第5の工程が、焼成前セラミック配線基板の両主面上に収縮抑制用グリーンシートを積層する工程をさらに含んでいる。すなわち、焼成前セラミック配線基板が収縮抑制用グリーンシートにより挟まれるようにすることにより、セラミック配線基板の焼成時における主面方向の収縮が抑制される。

[0061] その結果、焼成後のセラミック配線基板の寸法精度を高くすることができる。また、セラミック配線基板の内部に設けられているビア導体の端部が、セラミック配線基板の主面に露出している場合、その端部がセラミック配線基板の主面から突出している量を低減させることができる。

発明の効果

[0062] この発明に係るセラミック配線基板では、セラミック絶縁体におけるビア導体を取り囲んで隣接する筒状領域での、セラミック絶縁体中の結晶質とビア導体中の酸化物とが共通して含む金属元素の濃度が、筒状領域以外の領域での金属元素の濃度より高くなっている。それによりビア導体の端部の非晶質の浮き出しが抑えられており、実装電極のめっきによる形成を確実にかつ容易に行なうことができる。また、ビア導体とセラミック絶縁体とが強固に接合されており、ビア導体とセラミック絶縁体との剥がれが抑えられている。

[0063] また、この発明に係るセラミック配線基板の製造方法では、焼成前セラミック配線基板を焼成する際に非晶質中に結晶質を析出させるようにしている。それにより残留する非晶質の量を低減させ、かつ非晶質の高温での粘度を高くしており、その結果、ビア導体の端部の非晶質の浮き出しを抑えている。また、ビア導体中の酸化物の成分である金属元素のイオンをセラミック絶

縁体中の非晶質中に拡散させることにより、ビア導体とセラミック絶縁体とを強固に接合し、ビア導体とセラミック絶縁体との剥がれを抑えている。

図面の簡単な説明

[0064] [図1]この発明の実施形態に係るセラミック配線基板 100 の断面を模式的に示す図である。

[図2]図 1 に示したセラミック配線基板 100 の製造方法の一例を説明するためのもので、第 1 の工程（グリーンシート準備工程）により準備されたグリーンシート 5 を模式的に示す図である。

[図3]同じく第 2 の工程（ビアホール形成工程）により得られたビアホール 6 a ないし 6 d を形成したグリーンシート 5 を模式的に示す図である。

[図4]同じく第 4 の工程（導体ペースト充填工程）により得られたビアホール 6 a ないし 6 d に導体ペースト 7 が充填されたグリーンシート 5 を模式的に示す図である。

[図5]同じく第 5 の工程（グリーンシート積層工程）により得られた焼成前セラミック配線基板 10 を模式的に示す図である。

[図6]同じく第 6 の工程（焼成工程）により得られたセラミック配線基板 100 を模式的に示す図である。

[図7]収縮抑制用グリーンシート積層工程をさらに含む第 5 の工程により得られた、収縮抑制用グリーンシート 11 により挟まれた焼成前セラミック配線基板 10 A を模式的に示す図である。

[図8]この発明の実施形態に係るセラミック配線基板の変形例であるセラミック配線基板 100 A の製造方法を説明するためのもので、第 4 の工程により準備されたグリーンシート 5 を模式的に示す図である。

[図9]同じく第 5 の工程により得られた焼成前セラミック配線基板 10 B を模式的に示す図である。

[図10]同じく第 6 の工程により得られたセラミック配線基板 100 A を模式的に示す図である。

[図11]背景技術のセラミック配線基板 200 の断面を模式的に示す図である

。

発明を実施するための形態

[0065] 以下にこの発明の実施形態を示して、この発明の特徴とするところをさらに詳しく説明する。

[0066] ーセラミック配線基板の実施形態ー

この発明の実施形態に係るセラミック配線基板100について、図1を用いて説明する。セラミック配線基板100は、ICチップなどの能動部品およびコンデンサなどの受動部品を搭載し、それらを相互配線してモジュール化するための配線基板として用いられる。

[0067] 図1は、セラミック配線基板100の断面を模式的に示す図である。セラミック配線基板100は、セラミック絶縁体1と、ビア導体2とを備えている。セラミック絶縁体1は、この実施形態においては、後述するように結晶質として SiO_2 、 Al_2O_3 、セルシアン($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、フレスノイト($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$)を含んでいる。一方、非晶質としてSi、Ba、Mn、Al、Ti、Zr、Mgの酸化物を含むガラス成分を含んでいる。また、ビア導体2は、後述するように金属としてCuを含み、酸化物として TiO_2 もしくは Al_2O_3 を含んでいる。なお、形状は円柱状となっている。したがって、この実施形態においては、セラミック絶縁体1中の結晶質とビア導体2中の酸化物とは、TiもしくはAlを共通して含んでいる。

[0068] 図1は、ビア導体2の直径を含む面での断面図となっている。ここで、セラミック絶縁体1とビア導体2との境界面2a、セラミック絶縁体1におけるビア導体2を取り囲んで隣接する筒状領域3、および筒状領域以外の領域4を、以下の方法により規定する。

[0069] すなわち、セラミック配線基板100を機械研磨機によりビア導体2の直径を含む面まで研磨して、セラミック配線基板100の断面を露出させる。次に、この断面に対してフラットミリング処理を行なう。さらに、カーボンコーティング処理後、WDX（波長分散型X線分光分析）測定装置（JEO製 商品名JXA-8530F）を用いて元素分析を行なう。WDXの測

定条件を表 1 に示す。

[0070] [表1]

装置	条件	
電子光学系	照射電流	$5 \times 10^{-8} \text{ A}$
	加速電圧	15kV
	スキャン方法	ステージスキャン(片方向)
	Dwell Time	40ms
	ピクセル数	256 × 256
	ピクセルサイズ	0.18 μm
分光器	分光結晶	LiFH

[0071] WDXの測定結果におけるCuの強度をアスキー変換し、Cuの強度値が600未満になった部位を、セラミック絶縁体1とビア導体2との境界面2aと規定する。この実施形態においては、後述するように直径がそれぞれ30 μm 、50 μm 、100 μm 、150 μm の4種類のビア導体2を形成している。それぞれの直径は、上記の規定による2つの境界面2a、2aの間隔として規定される。

[0072] また、図1に示すように、セラミック絶縁体1において、境界面2aから厚さ5 μm の領域を、ビア導体を取り囲んで隣接する筒状領域3と規定する。さらに、境界面2aから100 μm 離れた厚さ5 μm の領域を、筒状領域以外の領域4と規定する。

[0073] この実施形態においては、セラミック絶縁体1において、ビア導体2を取り囲んで隣接する厚さ5 μm の筒状領域3でのTiの濃度は、筒状領域以外の領域4でのTiの濃度より高くなっている。以下、そのことを明らかにするための、この実施形態における具体的な実験結果について説明する。なお、以下の説明では、実験に用いたサンプルの製造方法を、セラミック配線基板100の製造方法の説明として援用する。

[0074] <第1の工程（グリーンシート準備工程）>

セラミック配線基板100の製造方法について、図2ないし図5を用いて説明する。図2は、第1の工程（グリーンシート準備工程）により準備されたグリーンシート5を模式的に示す図である。

- [0075] 上記のグリーンシート5の製造方法について説明する。出発原料として、いずれも粒径 $2.0\mu\text{m}$ 以下の SiO_2 、 Al_2O_3 、 BaCO_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、および MnCO_3 の各粉末を準備した。次に、これら出発原料粉末を、所定の組成比となるように秤量し、湿式混合粉碎した後、乾燥し、混合物を得た。得られた混合物を還元雰囲気下所定温度（例えば $700^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲）で所定時間（例えば $30\sim 300$ 分間の範囲）熱処理してセラミック絶縁体のグリーンシート5のための原料粉末を得た。この熱処理によって、 BaCO_3 は BaO に、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は MgO に、 MnCO_3 は MnO に変化した。
- [0076] 次に、上記のグリーンシート5のための原料粉末に、有機バインダー、分散剤および可塑剤を加え、原料粉末の平均粒径（ D_{50} ）が $1.5\mu\text{m}$ 以下となるように混合粉碎して、セラミックスラリーを得た。次に、セラミックスラリーをドクターブレード法によって基材フィルム上にシート状に成形し、乾燥させて、焼成後の厚みが $20\mu\text{m}$ となるように厚みを調整したグリーンシート5を得た。
- [0077] このグリーンシート5を用いて、後述する焼成前セラミック絶縁体8（図5参照）の焼結開始温度 T_1 （ $^\circ\text{C}$ ）、および焼成前セラミック配線基板10（図5参照）の主面方向の収縮率を測定した。また、焼成前セラミック絶縁体8の焼結後に生成する結晶質の種類を同定した。
- [0078] 焼成前セラミック絶縁体8の焼結開始温度 T_1 （ $^\circ\text{C}$ ）の測定方法について説明する。上記のグリーンシート5を10枚圧着して、焼成前セラミック絶縁体8の焼結開始温度測定用のサンプルを得た。次に、上記のサンプルを $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ でCuが酸化しない雰囲気となるように制御されたTMA（熱機械測定）装置（出願人の社内製）を用いて、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で室温から 1000°C まで昇温した。
- [0079] ここで、TMAの測定結果において、初期の厚みを T_0 、ある温度における厚みを t_1 とした時、厚み方向の収縮率（％）＝ $[(t_1 - t_0) / t_0] \times 100$ と規定し、厚み方向の収縮率が -10% になった時点を焼結開始温度と

した。その結果、この実施形態における焼成前セラミック絶縁体 8 の焼結開始温度 T_1 は、 900°C であった。

[0080] 焼成前セラミック配線基板 10 の主面方向の収縮率の測定方法について説明する。上記の同様の形状に裁断されたグリーンシート 5 を、上記と同様の枚数圧着して、焼成前セラミック配線基板 10 の主面方向の収縮率測定用のサンプルを得た。次に、このサンプルを $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ で Cu が酸化しない雰囲気となるように制御された焼成炉（出願人の社内製）を用いて、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で室温から所定温度（例えば $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲）まで昇温し、所定温度で所定時間（例えば $60 \sim 300$ 分間の範囲）保持した後、室温まで冷却した。

[0081] 焼成前における上記のサンプルの周辺長を L_0 、焼成後における上記のサンプルの周辺長を L_1 とした時、サンプルの主面方向の収縮率（％）＝ $[(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$ と規定し、サンプルの主面方向の収縮率を算出した。その結果、この実施形態における焼成前セラミック配線基板 10 の主面方向の収縮率は、 -5% であった。

[0082] 焼成前セラミック絶縁体 8 の焼結後に生成する結晶質の種類について説明する。上記の同様の形状に裁断されたグリーンシート 5 を、上記と同様の枚数および条件で熱圧着して、結晶質の種類の手定用のサンプルを得た。次に、このサンプルを $\text{N}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ で Cu が酸化しない雰囲気となるように制御された焼成炉（出願人の社内製）を用いて、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で室温から所定温度（例えば $900^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ の範囲）まで昇温し、所定温度で所定時間（例えば $60 \sim 300$ 分間の範囲）保持した後、室温まで冷却した。焼成後のサンプルを粉砕して粉末状とした。

[0083] その粉末状サンプルについて、測定 X 線を $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線としたディフラクトメータを用いて X 線回折を行なった。その結果、この実施形態における焼成前セラミック絶縁体 8 の焼結後に生成する結晶質は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、セルシアン、およびフレスノイトであると手定された。

[0084] <第 2 の工程（ビアホール形成工程）>

図3は、第2の工程（ビアホール形成工程）により得られたビアホール6 aないし6 dを形成したグリーンシート5を模式的に示す図である。図3に示すように、第1の工程で得られたグリーンシートの厚み方向に対して、レーザーを照射し、グリーンシートを貫通するビアホール6 aないし6 dを形成した。

[0085] なお、ビアホール6 aないし6 dは、それぞれに後述する導体ペースト7を充填することで形成された焼成前ビア導体9 aないし9 d（図5参照）が、焼成後に直径がそれぞれ30 μm 、50 μm 、100 μm 、150 μm となるように形成されている。また、ビアホール6 aないし6 dは、焼成後の間隔が500 μm となるように、1枚のグリーンシートにそれぞれ100個ずつ形成されている。

[0086] <第3の工程（導体ペースト準備工程）>

第2の工程でグリーンシート5に形成されたビアホール6 aないし6 dに充填する導体ペーストの準備について説明する。出発原料として、表2に示す金属粉末、表3に示す酸化物粉末、表4に示す有機化合物、およびエチルセルロース系樹脂の有機ビヒクルを準備した。

[0087] [表2]

金属粉末 種類番号	種類	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	SSA (m^2/g)	真比重
K-1	Cu	0.28	3.8	5.4	0.25	8.90

[0088]

[表3]

酸化物粉末 種類番号	種類	新比重	SSA (m^2/g)
Al-1	TiO_2	3.70	5
Al-2	TiO_2	3.70	10
Al-3	TiO_2	3.70	30
Al-4	TiO_2	3.70	90
* Al-5	SiO_2	2.60	10
* Al-6	Mn_3O_4	4.90	10
* Al-7	ZrO_2	5.80	10
Al-8	Al_2O_3	3.90	10

*この発明の範囲外を表す。

[0089] [表4]

有機化合物 種類番号	種類	金属含有量 (wt%)	真比重
AO-1	有機チタン化合物	10	0.95
AO-2	有機アルミ化合物	10	0.95

[0090] なお、表2における粒度分布 (D_{10} 、 D_{50} および D_{90}) は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所製 LAシリーズ）を用いて測定した。測定溶媒は、エチルアルコールとイソプロピルアルコールの混合物を用いた。また、表2および表3のSSA（比表面積）は、 N_2 ガスによるBET（Brunauer、Emmet and Teller's equation）1点法によるSSA測定装置（マウンテック製 商品名マックスオブ（登録商標））を用いて測定した。また、表3および表4における真比重は、Heガスによる乾式自動密度計（島津製作所製 商品名アキュピックスシリーズ）、および比重カップ（安田精機製）を用いて測定した。さらに、表4のTi含有量およびAl含有量は、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分析装置、島津製作所製）を用いて測定した。

[0091] 表2ないし表4にそれぞれ示した出発原料を、所定の組成比となるように調合し、三本ロールミルで分散処理を行なうことにより、表5に示した導体ペースト組成番号P-1ないしP-18の導体ペーストを得た。

[0092] [表5]

導体ペースト 組成番号	組成(vol%)														有機ビヒクル
	金属粉末	添加物													
		酸化粉末										有機化合物			
		Al-1	Al-2	Al-3	Al-4	Al-5	Al-6	Al-7	Al-8	AO-1					
P-1	K1	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	OV-1	
P-2		-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	
P-3		-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	
P-4		-	7.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	
P-5		4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	
P-6		-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	
P-7		-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	
P-8		-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	50.0	
P-9		-	-	-	-	-	7.5	-	-	-	-	-	-	50.0	
P-10		-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	50.0	
P-11		-	-	-	-	-	-	7.5	-	-	-	-	-	50.0	
P-12		-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	50.0	
P-13		-	-	-	-	-	-	-	7.5	-	-	-	-	50.0	
P-14		-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	50.0	
P-15		-	-	-	-	-	-	-	-	7.5	-	-	-	50.0	
P-16		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50.0	
P-17		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.0	-	30.0	
P-18		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.0	-	30.0	

*この発明の範囲外を表す。

[0093] <第4の工程（導体ペースト充填工程）>

図4は、第4の工程（導体ペースト充填工程）により得られたビアホール6 aないし6 dのそれぞれに導体ペースト7が充填されたグリーンシート5を模式的に示す図である。図4に示すグリーンシート5は、第2の工程で形成されたビアホール6 aないし6 dのそれぞれに、第3の工程で準備された導体ペースト7を充填した。このようなグリーンシート5を、所定の枚数となるように準備した。

[0094] <第5の工程（グリーンシート積層工程）>

図5は、第5の工程（グリーンシート積層工程）により得られた焼成前セラミック配線基板10を模式的に示す図である。第4の工程で得られたグリーンシート5を、所定の枚数積層し、焼成前セラミック配線基板10を得た。焼成前セラミック配線基板10は、焼成前セラミック絶縁体8と、焼成前ビア導体9とを備えている。なお、焼成前ビア導体9 aないし9 dは、それぞれビアホール6 aないし6 dに充填された導体ペースト7が積層され、柱状となったものである。

[0095] <第6の工程（焼成工程）>

第5の工程で得られた焼成前セラミック配線基板10を焼成し、セラミック配線基板100とする焼成工程について説明する。焼成前セラミック配線基板10の焼成工程は、以下の5つの副工程を備えている。

[0096] 生の積層体を、焼成前セラミック絶縁体8および焼成前ビア導体9 aないし9 dに含まれる有機バインダーなどを分解するために、還元雰囲気下で所定条件にて熱処理する（第1の副工程）。なお、焼成前ビア導体9 aないし9 dに金属を含有する有機化合物が含まれる場合（導体ペースト組成番号P-17、P-18）、この工程により金属酸化物に変化する。

[0097] 焼成前セラミック配線基板10中に含まれる残留Cを0.1wt%未満にするために、還元雰囲気下で所定条件にて熱処理する（第2の副工程）。

[0098] この工程で、焼成前セラミック絶縁体8を、結晶質と非晶質とを含む、いわゆるガラスセラミックであるセラミック絶縁体1とする。また、焼成前ビア導体9を、ビア導体2とする。さらに、焼成前ビア導体9 aないし9 dに

含まれる酸化物が、第2の副工程で残Cの燃焼によって部分的に還元されたものを、十分に再酸化させる。

[0099] 第3の副工程後、セラミック絶縁体1中の非晶質にビア導体9中の酸化物を拡散させるために還元雰囲気下で所定条件にて熱処理する（第4の副工程）。その結果、セラミック絶縁体1の結晶質とビア導体2とに共通して含まれる金属元素の、ビア導体2を取り囲んで隣接する筒状領域3での濃度は、筒状領域以外の領域4での濃度よりも高くなる。

[0100] 図6は、以上の工程により得られた、セラミック絶縁体1とビア導体2 aないし2 dとを備えたセラミック配線基板100を模式的に示す図である。なお、図6では筒状領域3の図示は省略している。

[0101] 上記のようにして得られたセラミック配線基板100のセラミック絶縁体1について、結晶質の種類の同定、非晶質の組成分析、および非晶質の塩基度の計算を行なった。その結果を表6に示す。以下、種々の評価を行なったセラミック配線基板100に、導体ペーストの種類に対応した分析試料番号（S-1ないしS-18）を付ける。

[0102]

[表6]

分析試料 番号	導体ペースト 組成番号	ビア導体から250 μ m離れた部分のガラスセラミックの組成									
		結晶質酸化物		非晶質酸化物							
		種類		組成(mol%)							
		SiO ₂	BaO	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	MgO	塩基度		
S-1	P-1	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-2	P-2	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-3	P-3	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-4	P-4	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-5	P-5	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-6	P-6	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-7	P-7	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-8	P-8	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-9	P-9	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-10	P-10	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-11	P-11	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-12	P-12	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-13	P-13	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-14	P-14	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-15	P-15	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-16	P-16	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-17	P-17	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		
S-18	P-18	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , BaAl ₂ SiO ₈ , Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	6.96	3.34	2.41	2.06	1.32	1.02	0.1427		

*この発明の範囲外を表す。

[0103] セラミック絶縁体1の結晶質の種類の同定方法について説明する。セラミ

ック配線基板 100 を機械研磨機によりビア導体 2 の直径を含む面まで研磨して、セラミック配線基板 100 の断面を露出させた。次に、この断面に対してフラットミリング処理を行なった。セラミック配線基板 100 の断面において、前述のように規定したセラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との境界面 2a から 100 μ m 離れた部分に対して、FIB（収束イオンビーム）加工を行って薄片を得た。

[0104] 得られた薄片について、STEM（走査透過型電子顕微鏡／HITACHI 製 商品名 HD-2300A）、EDAX（エネルギー分散型 X 線分光分析装置／AMETEK 製 商品名 Genesis XM4）を用いて分析を行ない、結晶質の存在を調べた。さらに、結晶質と同定された部位に対して、FE-TEM（電界放射型透過電子顕微鏡／日本電子製 商品名 JEM-2200FS）を用いて制限視野電子線回折を行ない、得られた回折パターンから結晶の種々の面間隔を算出し、その面間隔と合致する結晶質の同定を行なった。なお、STEM／EDAX による分析条件を表 7 に示す。上記で得られた結果を、表 6 の結晶質酸化物の種類の欄に記載した。

[0105] [表 7]

装置	条件	
STEM	加速電圧	200kV
	対物可動絞り	#2
	プローブ径	Normal Mode
	前処理	Pt コート
EDX	時定数	12.8 μ s
	マップ積算回数	16
	Dwell Time	500

[0106] セラミック絶縁体 1 の非晶質の組成分析方法について説明する。上記の結晶質の種類の同定と同様にして得られた薄片について、上記の STEM／EDAX を用いて EDX 分析を行ない、非晶質について組成分析を行なった。上記で得られた結果を、表 6 の非晶質酸化物の種類の欄に記載した。

[0107] EDX 分析によって得られた非晶質の組成から、以下の（１）式および（２）式によって非晶質の塩基度を算出した。上記で得られた結果を、表 6 の

非晶質酸化物の塩基度の欄に記載した。

[0108] [数3]

$$B_{Mi-O} = \frac{B_{Mi-O_0} - B_{Si-O_0}}{B_{Ca-O_0} - B_{Si-O_0}}$$

複数の陽イオン成分を含むとき、

…(1)

$$B = \sum_i n_i B_{Mi-O}$$

(n_i は陽イオン M_i の組成比)

[0109] [数4]

$$B_{Mi-O_0} = \frac{(r_{Mi} + 1.4)^2}{2Z_{Mi}} \quad \dots (2)$$

[0110] ここで、 B_{Mi-O_0} は、ある元素の酸化物を M_iO で表した場合の M_iO の酸素供与能力である。 B_{Si-O_0} は、 SiO_2 の酸素供与能力である。 B_{Ca-O_0} は、 CaO の酸素供与能力である。 r_{Mi} は、陽イオン M_i のイオン半径 (Å) である。 Z_{Mi} は、陽イオン M_i の価数である。なお、陽イオン M_i のイオン半径として Pauling のイオン半径の値を用い、計算値の小数第 5 位を四捨五入した値を B_{Mi-O} とする。

[0111] 上記のようにして得られたセラミック配線基板 100 のビア導体 2 について、酸化物の種類の同定、および酸化物の塩基度の計算を行なった。その結果を表 8 に示す。

[0112]

[表8]

分析試料 番号	導体ペースト 組成番号	ビア導体中の結晶質酸化物の組成									
		種類				塩基度					
		φ 30μm	φ 50μm	φ 100μm	φ 150μm	φ 30μm	φ 50μm	φ 100μm	φ 150μm	φ 100μm	φ 150μm
S-1	P-1	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250
S-2	P-2	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250
S-3	P-3	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250
S-4	P-4	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250
S-5	P-5	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250
S-6	P-6	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250
S-7	P-7	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250
S-8	P-8	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	0	0	0	0	0	0
S-9	P-9	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	0	0	0	0	0	0
S-10	P-10	MnO	MnO	MnO	MnO	0.7850	0.7850	0.7850	0.7850	0.7850	0.7850
S-11	P-11	MnO	MnO	MnO	MnO	0.7850	0.7850	0.7850	0.7850	0.7850	0.7850
S-12	P-12	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	0.1829	0.1829	0.1829	0.1829	0.1829	0.1829
S-13	P-13	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	0.1829	0.1829	0.1829	0.1829	0.1829	0.1829
S-14	P-14	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.1913	0.1913	0.1913	0.1913	0.1913	0.1913
S-15	P-15	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.1913	0.1913	0.1913	0.1913	0.1913	0.1913
S-16	P-16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S-17	P-17	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250
S-18	P-18	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250	0.1250

*この発明の範囲外を表す。

[0113] ビア導体 2 中の酸化物の種類の同定方法について説明する。セラミック配線基板 100 を機械研磨機によりビア導体 2 の直径を含む面まで研磨して、セラミック配線基板 100 の断面を露出させた。次に、この断面に対してフ

ラットミリング処理を行なった。ビア導体 2 の断面において、セラミック配線基板 100 の主面から $10\ \mu\text{m}$ ないし $100\ \mu\text{m}$ ほど内部の領域を、FIB 加工により薄片化した。得られた薄片について、前述のセラミック絶縁体 1 の結晶質の種類の同定方法と同様の方法により、上記の領域内に点在する酸化物の種類の同定を行なった。その結果、検出された酸化物は、結晶質であり、かつほぼ単一成分であることが確認された。上記で得られた結果を、表 8 のビア導体内の結晶質酸化物の種類の欄に記載した。

[0114] 上記で確認された酸化物について、前述の (1) 式および (2) 式によって酸化物の塩基度を算出した。上記で得られた結果を、表 8 のビア導体中の結晶質酸化物の塩基度の欄に記載した。

[0115] また、セラミック絶縁体 1 およびビア導体 2 に関する解析結果から、セラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との相互作用を解析した。その結果を表 9 に示す。

[0116]

[表9]

分析試料 番号	導体ペースト 組成番号	共通元素	塩基度差			
			ϕ 30 μ m	ϕ 50 μ m	ϕ 100 μ m	ϕ 150 μ m
S-1	P-1	Ti	0.018	0.018	0.018	0.018
S-2	P-2	Ti	0.018	0.018	0.018	0.018
S-3	P-3	Ti	0.018	0.018	0.018	0.018
S-4	P-4	Ti	0.018	0.018	0.018	0.018
S-5	P-5	Ti	0.018	0.018	0.018	0.018
S-6	P-6	Ti	0.018	0.018	0.018	0.018
S-7	P-7	Ti	0.018	0.018	0.018	0.018
* S-8	P-8	Si	0.143	0.143	0.143	0.143
* S-9	P-9	Si	0.143	0.143	0.143	0.143
* S-10	P-10	なし	0.642	0.642	0.642	0.642
* S-11	P-11	なし	0.642	0.642	0.642	0.642
* S-12	P-12	なし	0.040	0.040	0.040	0.040
* S-13	P-13	なし	0.040	0.040	0.040	0.040
S-14	P-14	Al	0.049	0.049	0.049	0.049
S-15	P-15	Al	0.049	0.049	0.049	0.049
* S-16	P-16	なし	-	-	-	-
S-17	P-17	Ti	0.018	0.018	0.018	0.018
S-18	P-18	Al	0.018	0.018	0.018	0.018

*この発明の範囲外を表す。

[0117] セラミック絶縁体 1 の非晶質とビア導体 2 中の酸化物とに共通して含まれる金属元素を、表 9 の共通元素の欄に記載した。また、セラミック絶縁体 1 の非晶質の塩基度と、ビア導体 2 中の酸化物の塩基度との差の絶対値を、表 9 の塩基度差の欄に記載した。

[0118] また、セラミック絶縁体 1 について、ビア導体 2 を取り囲んで隣接する筒状領域 3 の共通元素の濃度、および筒状領域以外の領域 4 の共通元素の濃度の分析を行なった。さらに、筒状領域 3 に存在する共通元素を含む結晶質の同定を行なった。その結果を表 10 に示す。

[0119]

[表10]

分析試料 番号	導体ペースト 組成番号	筒状領域											
		φ 30μm			φ 50μm			φ 100μm			φ 150μm		
		共通元素	結晶質酸化物	共通元素	結晶質酸化物	共通元素	結晶質酸化物	共通元素	結晶質酸化物	共通元素	結晶質酸化物	共通元素	結晶質酸化物
S-1	P-1	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
S-2	P-2	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
S-3	P-3	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
S-4	P-4	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
S-5	P-5	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
S-6	P-6	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
S-7	P-7	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
S-8	P-8	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-
S-9	P-9	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-
S-10	P-10	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-
S-11	P-11	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-
S-12	P-12	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-
S-13	P-13	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-	低	-
S-14	P-14	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
S-15	P-15	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈
S-16	P-16	低	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	低	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	低	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	低	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	低	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	低	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
S-17	P-17	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈	高	Ba ₂ TiSi ₂ O ₈
S-18	P-18	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	高	BaAl ₂ Si ₂ O ₈

*この発明の範囲外を表す。

[0120] 筒状領域 3 の共通元素の濃度、および筒状領域以外の領域 4 の共通元素の

濃度の分析方法について説明する。前述のように規定したセラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との境界面 2 a から厚さ 5 μm の領域内（筒状領域 3）と、境界面 2 a から 100 μm 離れた厚さ 5 μm の領域（筒状領域以外の領域 4）とを、FIB加工により薄片化した。なお、この薄片は、それぞれ図 1 に示す断面に直交する方向を主面としている。得られた薄片について、前述の STEM/EDAX を用いて EDX 分析を行ない、共通元素の濃度を調べた。

[0121] そして、筒状領域 3 での共通元素の濃度と、筒状領域以外の領域 4 での共通元素の濃度とを比較し、筒状領域 3 での共通元素の濃度の方が高い場合、表 10 の共通元素の欄に「高」と記載した。また、筒状領域 3 での共通元素の濃度が、筒状領域以外の領域 4 での共通元素の濃度と同じ、または低い場合、表 10 の共通元素の欄に「低」と記載した。

[0122] 筒状領域 3 に存在する共通元素を含む結晶質の同定方法について説明する。上記の分析による結果、共通元素の濃度が高くなっている筒状領域 3 について、上記と同様の処理により薄片を得た。得られた薄片について、前述のセラミック絶縁体 1 の結晶質の種類の同定方法と同様の方法により、上記の領域内に点在する酸化物の種類の同定を行なった。上記で得られた結果を、表 10 の筒状領域の結晶質酸化物の種類の欄に記載した。

[0123] また、ビア導体 2 について、セラミック配線基板 100 の主面に露出している端部へのめっき付き性、セラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との間の剥がれ、およびビア導体 2 の緻密性の評価を行なった。その結果を表 11 に示す。

[0124]

[表11]

分析試料 番号	導体ペースト 組成番号	評価結果							総合評価
		めっき付き性				剥がれ	緻密性		
		φ 30μm	φ 50μm	φ 100μm	φ 150μm				
S-1	P-1	A	A	A	S	A	S	A	
S-2	P-2	S	S	S	S	A	S	S	
S-3	P-3	S	S	S	S	A	S	S	
S-4	P-4	A	A	A	A	A	A	A	
S-5	P-5	S	S	S	S	A	S	S	
S-6	P-6	S	S	S	S	A	S	S	
S-7	P-7	S	S	S	S	A	S	S	
S-8	P-8	B	B	B	A	A	S	B	
S-9	P-9	B	B	B	B	A	A	B	
S-10	P-10	B	B	B	A	A	S	B	
S-11	P-11	B	B	B	B	A	A	B	
S-12	P-12	B	B	B	A	A	S	B	
S-13	P-13	B	B	B	B	A	A	B	
S-14	P-14	A	A	A	A	A	S	A	
S-15	P-15	A	A	A	A	A	A	A	
S-16	P-16	S	S	S	S	B	S	B	
S-17	P-17	S	S	S	S	A	S	S	
S-18	P-18	A	A	A	A	A	S	A	

*この発明の範囲外を表す。

[0125] セラミック配線基板 100 の主面に露出しているビア導体 2 の端部へのめっき付き性の評価方法について説明する。露出しているビア導体 2 の端部に対して、無電解 Ni めっき処理を行なった。めっき処理後、ビア導体 2 の端部表面の Ni めっき厚を蛍光 X 線で測定した。測定サンプル数は、前述の直

径を有するビア導体 2 a ないし 2 d に対して、それぞれ 100 個とした。

[0126] ビア導体 2 a ないし 2 d のそれぞれにおける Ni めっき厚の平均値を算出し、Ni めっき厚が 4 μ m を超えた試料を、Ni めっき付性が特に良好と判断して、表 11 の評価結果のめっき付き性の欄に「S」と記載した。また、Ni めっき厚が 1 μ m 以上 4 μ m 以下の試料を、Ni めっき付性が良好と判断して、表 11 の上記の欄に「A」と記載した。一方、Ni めっき厚が 1 μ m 未満の試料を、Ni めっき付性が不良と判断して表 11 の上記の欄に「B」と記載した。

[0127] セラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との間の剥がれの評価方法について説明する。セラミック配線基板 100 に対して、蛍光液含浸処理を行なった。蛍光液含浸処理後、熱風乾燥機を用いて 150℃ で 10 分間乾燥させた。次に、セラミック配線基板 100 を機械研磨機によりビア導体 2 の直径を含む面まで研磨して、セラミック配線基板 100 の断面を露出させた。その断面を蛍光顕微鏡で観察し、セラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との間に蛍光液が含浸しているかどうかを観察した。測定サンプル数は、前述の直径を有するビア導体 2 a ないし 2 d に対して、それぞれ 10 個とした。

[0128] ビア導体 2 a ないし 2 d のそれぞれにおける 10 個のサンプルのうち、セラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との間に 1 つも蛍光液の含浸がなかった試料を、セラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との間に剥がれが存在しないと判断して、表 11 の評価結果の剥がれの欄に「A」と記載した。一方、セラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との間に 1 つでも蛍光液の含浸が認められた試料を、セラミック絶縁体 1 とビア導体 2 との間に剥がれが存在すると判断して表 11 の上記の欄に「B」と記載した。

[0129] ビア導体 2 の緻密性の評価方法について説明する。上記と同様の方法により露出させたセラミック配線基板 100 の断面を蛍光顕微鏡で観察し、ビア導体 2 への蛍光液の含浸深さを観察した。測定サンプル数は、前述の直径を有するビア導体 2 a ないし 2 d に対して、それぞれ 10 個とした。

[0130] ビア導体 2 a ないし 2 d のそれぞれにおける蛍光液の含浸深さの平均値を

算出し、蛍光液の含浸深さが $20\mu\text{m}$ 未満の試料を、緻密性が特に良好と判断して、表11の評価結果の緻密性の欄に「S」と記載した。また、蛍光液の含浸深さが $20\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下の試料を、緻密性が良好と判断して、上記の欄に「A」と記載した。一方、蛍光液の含浸深さが $40\mu\text{m}$ を超える試料を、緻密性が不良と判断して、上記の欄に「B」と記載した。

[0131] 以上のようにして評価しためっき付き性、剥がれ、および緻密性の3つの項目のうち、1つでも「B」と評価された項目がある試料は、本発明の範囲外と判断し、表11の評価結果の総合評価の欄に「B」と記載した。一方、上記の3つの項目のうち、1つも「B」と評価された項目がなく、かつビア導体2a（直径が $30\mu\text{m}$ であるもの）のめっき付き性が「S」と評価された試料を、特に良好と判断して、表11の上記の欄に「S」と記載した。また、上記の3つの項目のうち、1つも「B」と評価された項目がなく、かつビア導体2aのめっき付き性が「A」と評価された試料を、良好と判断して、表11の上記の欄に「A」と記載した。

[0132] 表11から明らかなように、この発明の範囲内である分析試料番号S-1ないしS-7、S-14ないしS-15、および分析試料番号S-17ないしS-18のセラミック配線基板100は、めっき付き性、剥がれ、および緻密性に優れている。

[0133] 前述のように、セラミック配線基板100が備えるセラミック絶縁体1では、焼成前セラミック配線基板10を焼成する際に、前述の共通金属のイオンが、セラミック絶縁体1の非晶質中に拡散する。一方、その固溶限は小さいため、共通元素のイオンと非晶質の成分とが反応して、非晶質から結晶質が析出する。その結果、セラミック絶縁体1に含まれる非晶質の量が減少している。また、共通元素のイオンと非晶質が反応して結晶質となる際に、非晶質中の高温で融解状態にある非晶質の粘度を下げる働きを有する金属元素（例えばアルカリ土類金属元素）が結晶質中に取り込まれる。そのため、残留した非晶質は、高温での粘度が高くなる。

[0134] 以上の効果により、焼成前セラミック配線基板10を焼成する際に、焼成

前セラミック絶縁体 8 から焼成前ビア導体 9 に浸入する非晶質が減少し、ビア導体 2 の端部の非晶質の浮き出しが抑えられたものと考えられる。

[0135] なお、 Al_2O_3 に比べ、塩基度差をより小さくする TiO_2 の方が、セラミック絶縁体 1 の非晶質中に固溶する量が少なく、しかもセラミック絶縁体 1 の非晶質中に固溶すると、直ちに結晶質（フレスノイト）が形成される。その結果、ビア導体 2 を取り囲んで隣接する筒状領域 3 におけるセラミック絶縁体 1 の非晶質の粘度が上昇し、非晶質のビア導体 2 への浸入が阻害されるためと推察される。

[0136] ーセラミック配線基板の製造方法の変形例ー

この発明の実施形態に係るセラミック配線基板 100 の製造方法の変形例について、図 7 を用いて説明する。図 7 は、前述の第 5 の工程（グリーンシート積層工程）が収縮抑制用グリーンシート積層工程をさらに含む場合に得られた、収縮抑制用グリーンシート 11 により挟まれた焼成前セラミック配線基板 10A を模式的に示す図である。

[0137] 上記の変形例においては、第 1 の工程ないし第 4 の工程、および第 6 の工程は、前述のセラミック配線基板 100 の製造方法と同様である。それで、以下では収縮抑制用グリーンシート積層工程をさらに含む第 5 の工程について説明し、その他の工程の詳細な説明については簡単に触れる。

[0138] 収縮抑制用材料の原料粉末として Al_2O_3 を含む収縮抑制用グリーンシート 11 を、前述のセラミック配線基板 100 の製造方法の第 1 の工程（グリーンシート準備工程）と同様の方法によって準備した。また、第 1 の工程ないし第 4 の工程（導体ペースト充填工程）により、ビアホール 6a ないし 6d に導体ペースト組成番号 P-2 の導体ペースト 7 が充填されたグリーンシート 5 を得た。

[0139] 上記のようにして得られた収縮抑制用グリーンシート 11 と、グリーンシート 5 とを、第 5 の工程で所定の枚数積層し、熱圧着して焼成前セラミック配線基板 10A を得た。その際、焼成前セラミック配線基板 10A がこの収縮抑制用グリーンシート 11 によって挟まれた状態となるようにした。収縮

抑制用グリーンシート 11 の積層枚数は任意であるが、セラミック配線基板における焼成時の主面方向の収縮が抑制される程度には積層する必要がある。

[0140] その後、第 6 の工程（焼成工程）により焼成前セラミック配線基板 10A の焼成を行ない、収縮抑制層によって挟まれた状態のセラミック配線基板 100 を得た。また、この実施形態では、焼成後のセラミック配線基板 100 に対してサンドブラスト処理を行ない、セラミック配線基板 100 を挟んでいる収縮抑制層を除去した。このようにして得られたセラミック配線基板 100 の分析試料番号を S-19 とした。なお、上記と同じ導体ペースト 7 が充填されたグリーンシート 5 を用い、かつ収縮抑制用グリーンシート 11 を用いずに作製したセラミック配線基板 100（分析試料番号 S-2）を比較の対象とした。

[0141] 分析試料番号 S-19 のセラミック配線基板 100 について、前述のこの発明の実施形態において行なった評価と同様の評価を行なった。さらに、分析試料番号 S-2 および S-19 のセラミック配線基板 100 について、ビア導体 2a ないし 2d の端部が、セラミック配線基板 100 の主面から突出している量を測定した。なお、上記の突出量は、レーザー変位顕微鏡を用いて測定した。測定サンプル数は、ビア導体 2a ないし 2d に対してそれぞれ 100 個とし、それぞれの測定結果の平均値を、ビア導体 2a ないし 2d の突出量とした。その結果を表 12 に示す。

[0142] [表12]

分析試料 番号	導体ペースト 組成番号	突出量(μm)			
		φ 30μm	φ 50μm	φ 100μm	φ 150μm
S-2	P-2	5	8	14	20
S-19	P-18	2	4	8	12

[0143] 表 12 から明らかなように、分析試料番号 S-19 のセラミック配線基板 100 におけるビア導体 2a ないし 2d は、分析試料番号 S-2 のものより突出量が小さい。なお、分析試料番号 S-19 のセラミック配線基板 100 における突出量以外の評価項目において得られた結果は、分析試料番号 S-

2のセラミック配線基板100で得られた結果と同様であった。

[0144] ーセラミック配線基板の変形例ー

この発明の実施形態に係るセラミック配線基板の変形例であるセラミック配線基板100Aについて、図8ないし図10を用いて説明する。図8は、前述の第4の工程により準備されたグリーンシート5を模式的に示す図である。また、図9は、前述の第5の工程により得られた焼成前セラミック配線基板10Bを模式的に示す図である。さらに図10は、前述の第6の工程により得られたセラミック配線基板100Aを模式的に示す図である。

[0145] 上記の変形例においては、第1の工程ないし第3の工程、第5の工程および第6の工程は、前述のセラミック配線基板100の製造方法と同様である。それで、以下では導体ペースト7とは異なる導体ペースト7aを併せて用いる第4の工程について説明し、その他の工程の詳細な説明については簡単に触れる。

[0146] これまで説明してきた実施形態では、図4に示す第4の工程において、複数のグリーンシート5のそれぞれに形成したビアホール6aないし6dに、同じ導体ペースト7を充填していた。この変形例では、図8に示すように、図4における最下層のグリーンシート5および最上層のグリーンシート5に形成されたビアホール6aないし6dには導体ペースト7を充填している。そして、それ以外のグリーンシート5に形成されたビアホール6aないし6dには導体ペースト7とは異なる導体ペースト7aを充填している。なお、ビアホール6aないし6dに導体ペースト7が充填されたグリーンシート5は、最上層を含む複数層および最下層を含む複数層であってもよい。

[0147] 第4の工程で準備されたグリーンシート5を第5の工程により熱圧着して得られた焼成前セラミック配線基板10Bを図9に示す。焼成前セラミック配線基板10Bが備える焼成前ビア導体9aないし9dにおいて、焼成前セラミック配線基板10Bの一方主面の近傍および他方主面の近傍に位置し、一方の端部が露出している部分9asないし9dsは、導体ペースト7によって形成されている。また、焼成前セラミック配線基板10Bの内部に位置

する部分 9 a i ないし 9 d i は、導体ペースト 7 a によって形成されている。

[0148] そして、焼成前セラミック配線基板 10 B を第 6 の工程で焼成して得られたセラミック配線基板 100 A を図 10 に示す。セラミック配線基板 100 A が備えるビア導体 2 a ないし 2 d において、セラミック配線基板 100 A の一方主面の近傍および他方主面の近傍に位置し、一方の端部が露出している部分 2 a s ないし 2 d s は、上記のように導体ペースト 7 を焼結させたものである。一方、セラミック配線基板 100 A の内部に位置する部分 2 a i ないし 2 d i は、導体ペースト 7 a を焼結させたものである。

[0149] この変形例においては、セラミック配線基板 100 A の内部に配置されるビアを形成するためのビアペーストは、セラミック絶縁体 1 の結晶質と共通の金属元素を含まない。すなわち、セラミック配線基板 100 A のうち、ビア導体 2 を取り囲む部分においてその金属元素の濃度が高くなるのは、セラミック配線基板 100 A のうち一方主面の近傍および他方主面の近傍に位置する部分 2 a s ないし 2 d s である。この場合にも、セラミック絶縁体 1 において、ビア導体 2 を取り囲んで隣接する厚さ 5 μ m の筒状領域 3 におけるその金属元素の濃度は、筒状領域以外の領域 4 における金属元素の濃度より高くなると言える。

[0150] したがって、この変形例においても、焼成前セラミック配線基板 10 B を焼成する際に、焼成前セラミック絶縁体 8 から焼成前ビア導体 9 に浸入する非晶質が減少し、ビア導体 2 の端部の非晶質の浮き出しが抑えられる。その結果、ビア導体 2 とセラミック絶縁体 1 との剥がれが抑えられる。

[0151] なお、この発明は上記の実施形態に限定されるものではなく、この発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることができる。また、この明細書に記載の作用は推定であって、この発明はこの作用によってのみ成り立つものではないことを指摘しておく。さらに、この明細書に記載の各実施形態は、例示的なものであり、異なる実施形態間において、構成の部分的な置換または組み合わせが可能であることも併せて指摘しておく。

符号の説明

[0152] 1 0 0 セラミック配線基板

1 セラミック絶縁体

2 ビア導体

3 筒状領域

4 筒状領域以外の領域

請求の範囲

[請求項1] セラミック絶縁体と、前記セラミック絶縁体内に設けられたビア導

体とを備えるセラミック配線基板であって、

前記セラミック絶縁体は、結晶質と非晶質とを含み、

前記ビア導体は、金属と酸化物とを含み、

前記結晶質と前記酸化物とは、1種の金属元素を共通して含み、

前記セラミック絶縁体において、前記ビア導体を取り囲んで隣接する厚さ5 μm の筒状領域での前記金属元素の濃度は、前記筒状領域以外の領域での前記金属元素の濃度より高い、セラミック配線基板。

[請求項2] 前記酸化物の塩基度 B_{Mi-O} を以下の(1)式および(2)式で表した場合、前記非晶質の塩基度と前記酸化物の塩基度との差の絶対値が、0.049以下である、請求項1に記載のセラミック配線基板。

[数1]

$$B_{Mi-O} = \frac{B_{Mi-O_0} - B_{Si-O_0}}{B_{Ca-O_0} - B_{Si-O_0}}$$

複数の陽イオン成分を含むとき、

…(1)

$$B = \sum_i n_i B_{Mi-O}$$

(n_i は陽イオン M_i の組成比)

[数2]

$$B_{Mi-O_0} = \frac{(r_{Mi} + 1.4)^2}{2Z_{Mi}} \quad \dots (2)$$

(ここで、 B_{Mi-O_0} は、ある元素の酸化物を MiO で表した場合の MiO の酸素供与能力である。 B_{Si-O_0} は、 SiO_2 の酸素供与能力である。 B_{Ca-O_0} は、 CaO の酸素供与能力である。 r_{Mi} は、陽イオン Mi のイオン半径 ($\text{\AA}$) である。 Z_{Mi} は、陽イオン Mi の価数である。なお、陽イオン Mi のイオン半径としてPaulingの

イオン半径の値を用い、計算値の小数第5位を四捨五入した値を $B M_i - 0$ とする。)

[請求項3] 前記筒状領域は、前記金属元素を構成成分とする結晶質を含む、請求項1または2に記載のセラミック配線基板。

[請求項4] 前記金属元素は、Tiである、請求項3に記載のセラミック配線基板。

[請求項5] 前記金属元素を構成成分とする結晶質は、BaとTiとSiとを含んで構成されるフレスノイト型化合物を含んでいる、請求項4に記載のセラミック配線基板。

[請求項6] 前記金属元素は、Alである、請求項3に記載のセラミック配線基板。

[請求項7] 前記金属元素を構成成分とする結晶質は、BaとAlとSiとを含んで構成されるセルシアン型化合物を含んでいる、請求項6に記載のセラミック配線基板。

[請求項8] 前記ビア導体の直径は、 $100\mu m$ 以下である、請求項1ないし5のいずれか1項に記載のセラミック配線基板。

[請求項9] 前記ビア導体は、前記セラミック配線基板の表面に露出している、請求項1ないし6のいずれか1項に記載のセラミック配線基板。

[請求項10] セラミック絶縁体と、前記セラミック絶縁体内に設けられたビア導体とを備えるセラミック配線基板の製造方法であって、

前記セラミック絶縁体の原料粉末を含むグリーンシートを準備する第1の工程と、

前記グリーンシートのうちの少なくとも1枚に、該グリーンシートを貫通するビアホールを形成する第2の工程と、

金属粉末と、前記セラミック絶縁体の原料粉末と共通の1種の金属元素を含む添加物と、有機ビヒクルとを含む導体ペーストを準備する第3の工程と、

前記ビアホールに前記導体ペーストを充填する第4の工程と、

前記ビアホールに前記導体ペーストが充填されたグリーンシートを含む前記グリーンシートを積層し、焼成前セラミック絶縁体と焼成前ビア導体とを備える焼成前セラミック配線基板とする第5の工程と、

前記焼成前セラミック配線基板を焼成し、前記焼成前セラミック絶縁体を焼結させて、前記金属元素を含む結晶質と非晶質とを含むセラミック絶縁体とし、前記焼成前ビア導体を焼結させて、金属と酸化物とを含むビア導体とする工程であって、かつ前記金属元素を、前記酸化物粉末から前記非晶質中に拡散させ、前記セラミック絶縁体において、前記ビア導体を取り囲んで隣接する厚さ $5\ \mu\text{m}$ の筒状領域での前記金属元素の濃度を、前記筒状領域以外の領域での前記金属元素の濃度より高くする第6の工程と、を備える、セラミック配線基板の製造方法。

[請求項11] 前記セラミック絶縁体の原料粉末は、 SiO_2 、 TiO_2 もしくは Al_2O_3 の少なくとも一方、およびBaを含んで構成される化合物を含んでいる、請求項10に記載のセラミック配線基板の製造方法。

[請求項12] 前記添加物は、 TiO_2 粉末もしくは Al_2O_3 粉末の少なくとも一方である、請求項10または11に記載のセラミック配線基板の製造方法。

[請求項13] 前記 TiO_2 粉末もしくは Al_2O_3 粉末の比表面積が $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項12に記載のセラミック配線基板の製造方法。

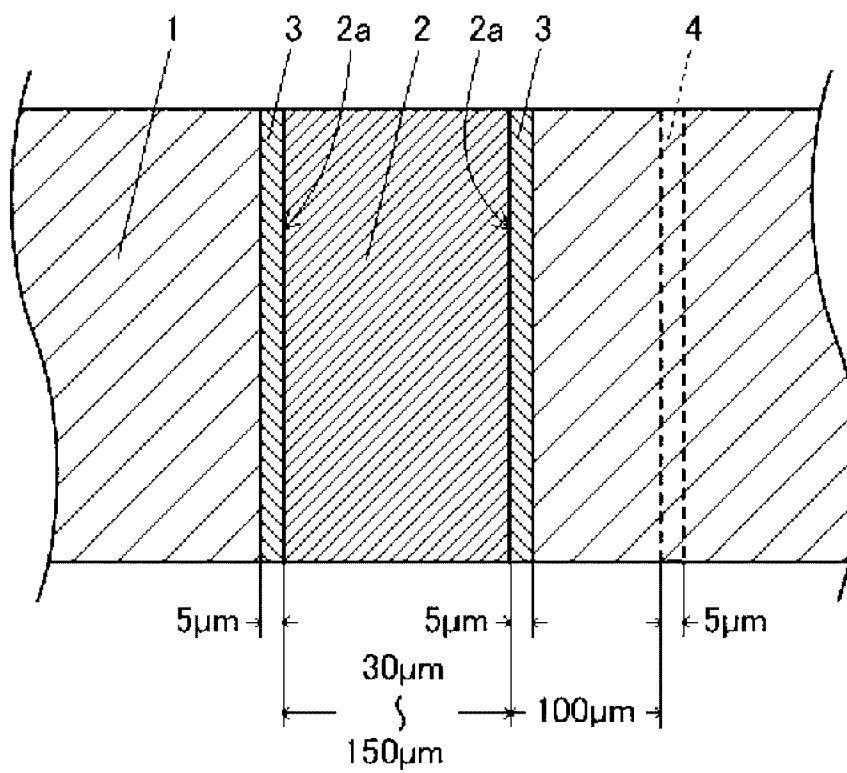
[請求項14] 前記添加物は、Ti含有有機化合物もしくはAl含有有機化合物の少なくとも一方である、請求項10または11に記載のセラミック配線基板の製造方法。

[請求項15] 前記第6の工程は、前記焼成前セラミック絶縁体の焼結開始温度を $T_1^\circ\text{C}$ としたときに、 $T_1^\circ\text{C}$ 以上 $(T_1 + 50)^\circ\text{C}$ 以下の温度範囲で1時間以上保持する工程と、 $(T_1 + 50)^\circ\text{C}$ を超える所定の温度で1時間以上保持する工程とを含む、請求項10ないし14のいずれか1項に記載のセラミック配線基板の製造方法。

[請求項16] 前記第5の工程は、前記焼成前セラミック配線基板の両主面上に、前記 $(T_1 + 50)$ °Cでは焼結収縮しない収縮抑制用材料の原料粉末を含む収縮抑制用グリーンシートを積層する工程をさらに含む、請求項15に記載のセラミック配線基板の製造方法。

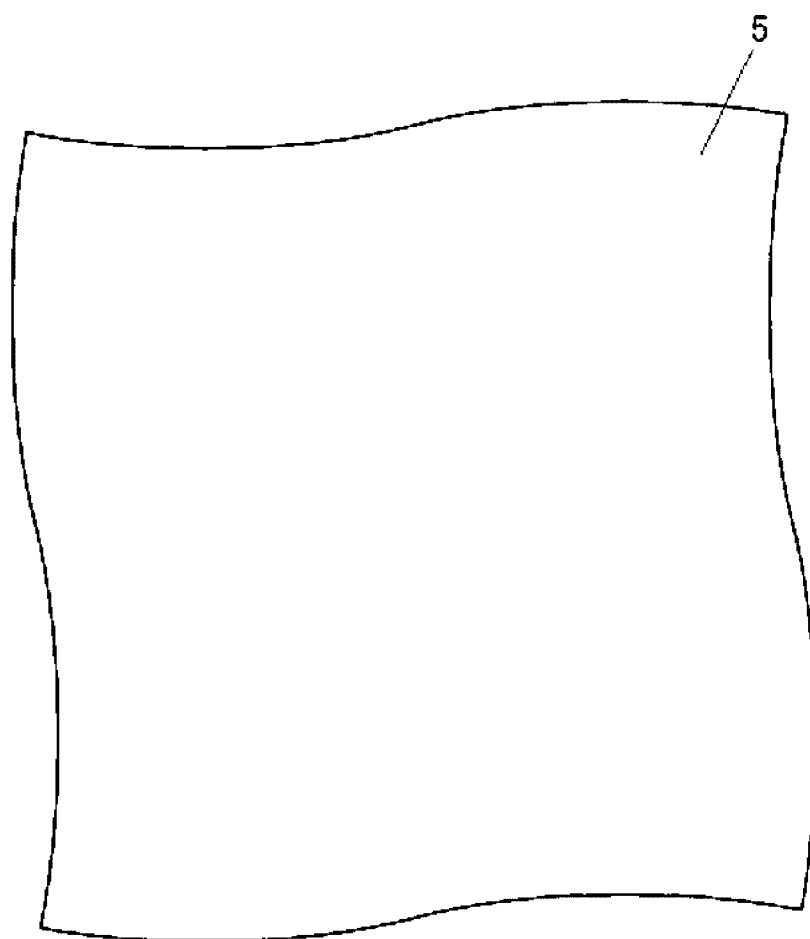
[図1]

FIG.1

100

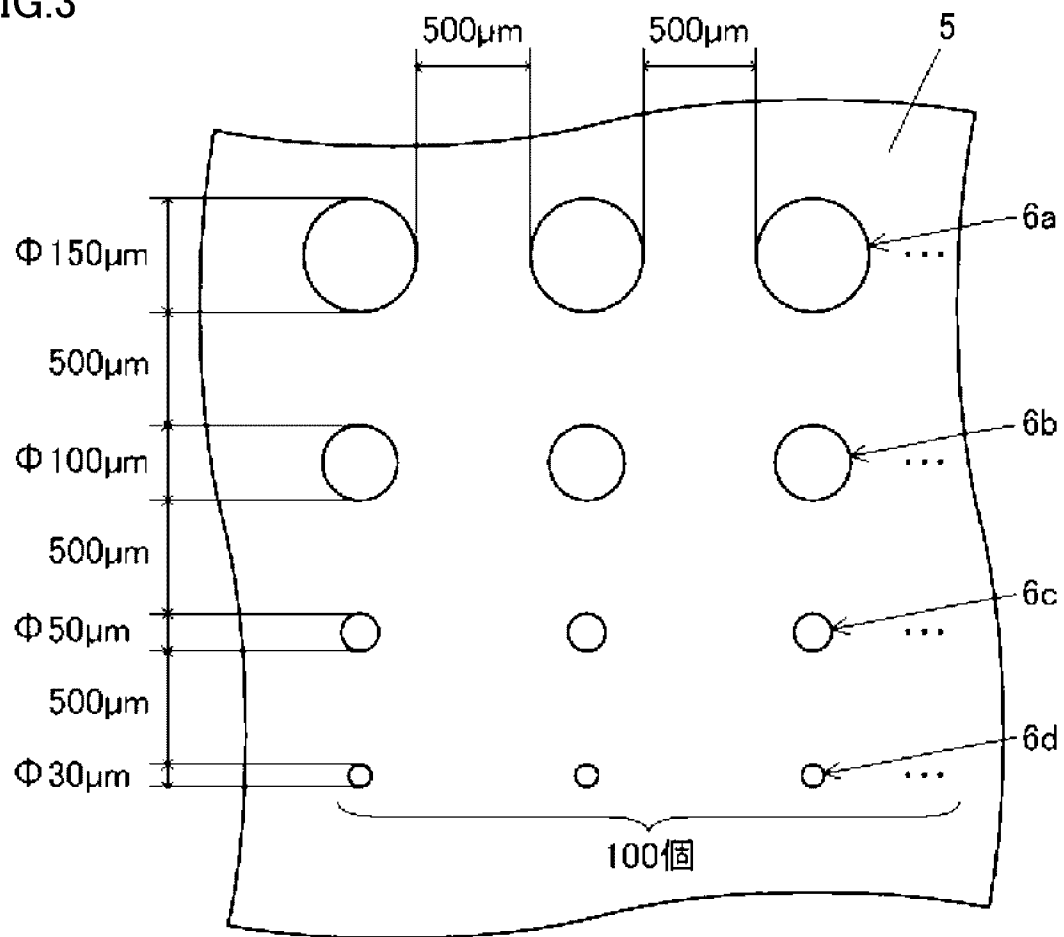
[図2]

FIG.2



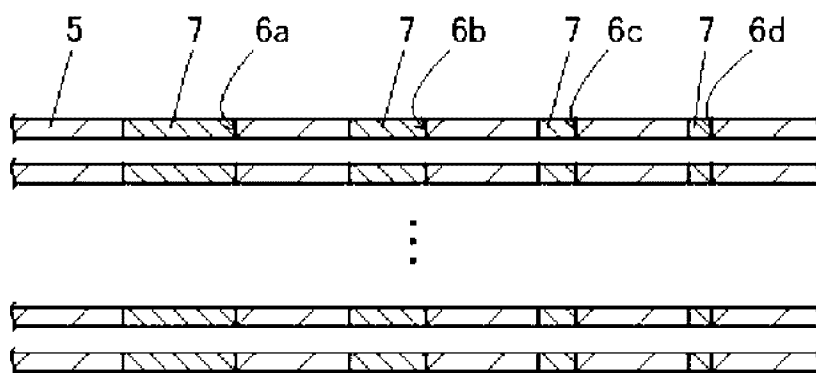
[図3]

FIG.3



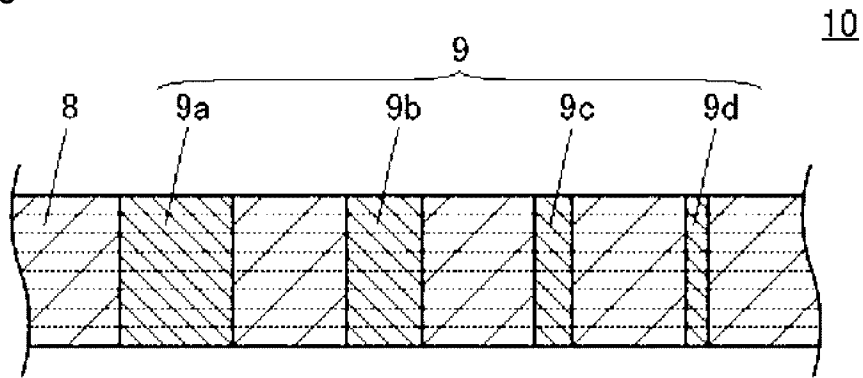
[図4]

FIG.4



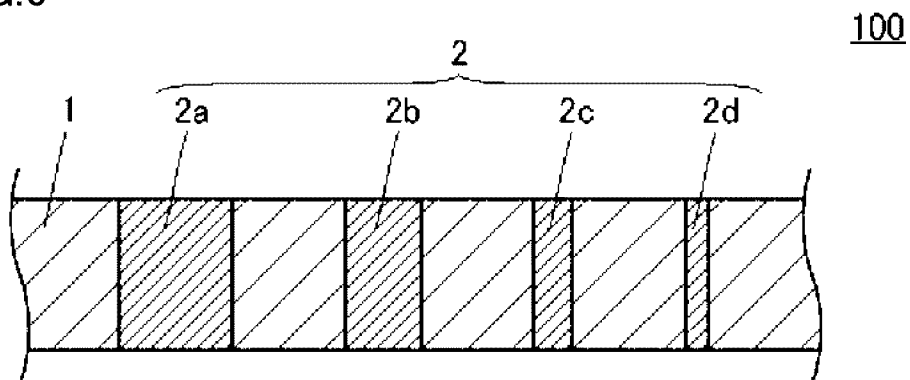
[図5]

FIG.5



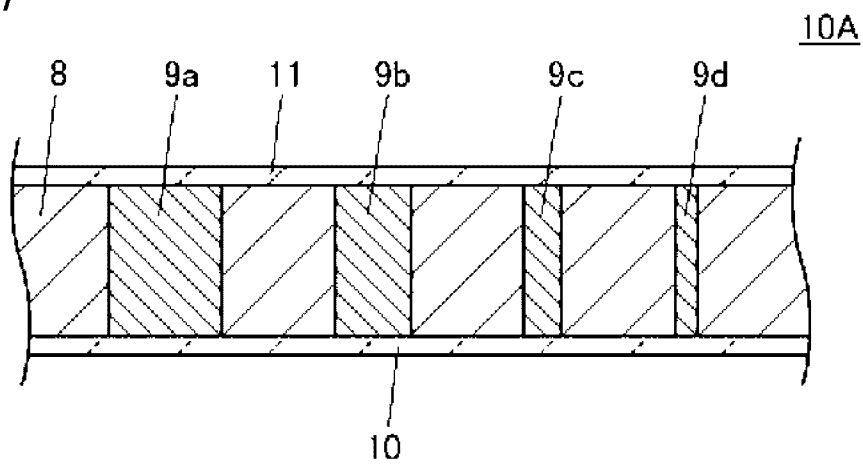
[図6]

FIG.6



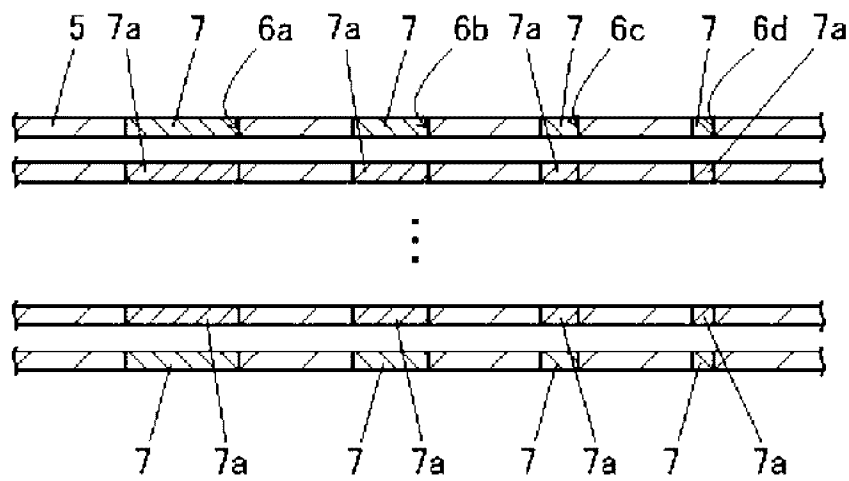
[図7]

FIG.7



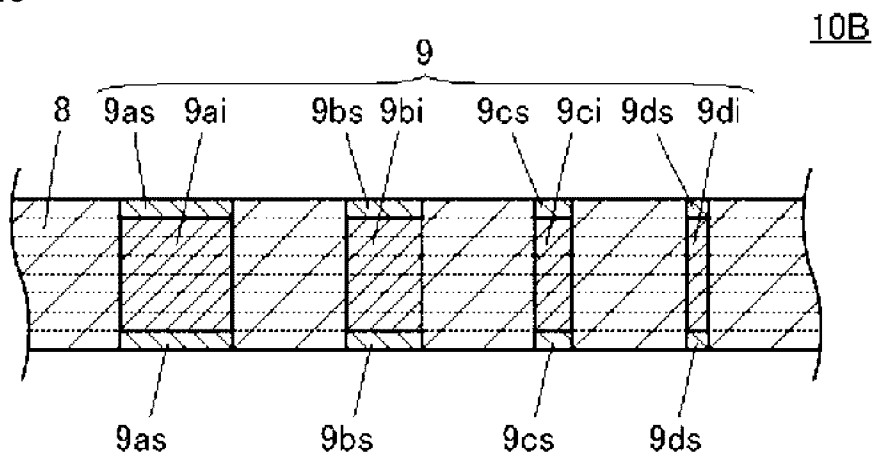
[図8]

FIG.8



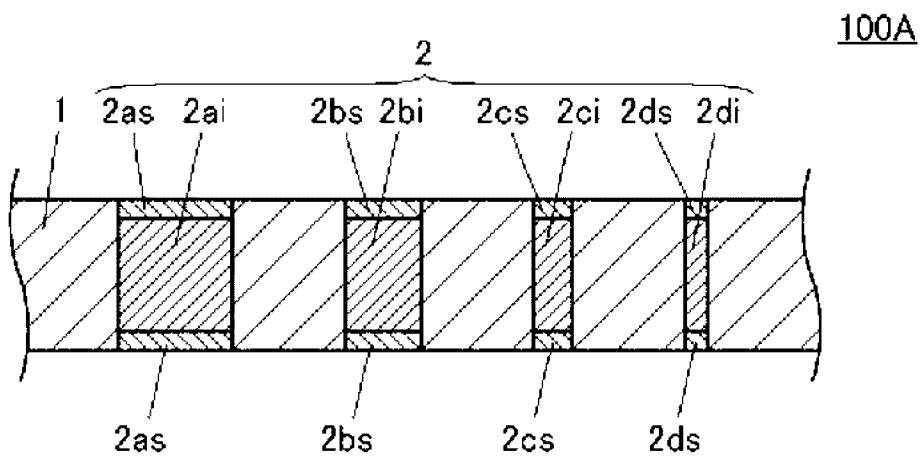
[図9]

FIG.9



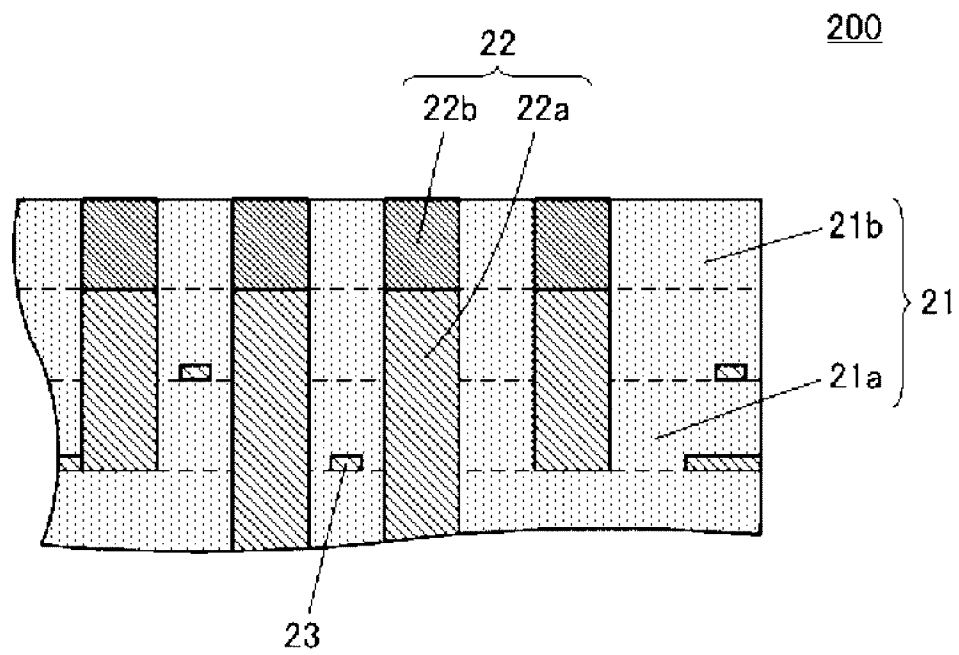
[図10]

FIG.10



[図11]

FIG.11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062132

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X Y A	JP 2007-129048 A (TDK Corp.), 24 May 2007 (24.05.2007), paragraphs [0010], [0017], [0025] to [0037] (Family: none)	1, 3, 4, 8-12 5, 14 2, 13, 15, 16
X Y	JP 2008-004514 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), paragraphs [0035], [0060] to [0076] (Family: none)	1, 3, 6, 8-10, 12 7
Y	JP 2006-083021 A (Ohara Inc.), 30 March 2006 (30.03.2006), paragraphs [0002] to [0005] (Family: none)	5

☒ 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
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

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/JP2016/062132

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-306714 A (Kyocera Corp.), 04 November 2005 (04.11.2005), paragraphs [0001], [0005], [0009] (Family: none)	7
Y	JP 63-271995 A (Fujitsu Ltd.), 09 November 1988 (09.11.1988), page 2, upper right column, line 1 to lower left column, line 3; page 3, lower left column, lines 5 to 12 & US 5015314 A1 column 2, lines 30 to 40; column 3, lines 20 to 30 & EP 0272129 A2 & KR 10-1990-0005895 B1	14

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
X Y A	JP 2007-129048 A（TDK株式会社）2007.05.24, 段落[0010],[0017],[0025]-[0037]（ファミリーなし）	1, 3, 4, 8-12 5, 14 2, 13, 15, 16
X Y	JP 2008-004514 A（株式会社村田製作所）2008.01.10, 段落[0035],[0060]-[0076]（ファミリーなし）	1, 3, 6, 8-10, 12 7

☒ 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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.06.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

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
Y	JP 2006-083021 A (株式会社オハラ) 2006. 03. 30, 段落[0002]-[0005] (ファミリーなし)	5
Y	JP 2005-306714 A (京セラ株式会社) 2005. 11. 04, 段落[0001], [0005], [0009] (ファミリーなし)	7
Y	JP 63-271995 A (富士通株式会社) 1988. 11. 09, 第 2 ページ右上欄 第 1 行-左下欄第 3 行、第 3 ページ左下欄第 5-12 行 & US 5015314 A1, 第 2 欄第 30-40 行, 第 3 欄第 20-30 行 & EP 0272129 A2 & KR 10-1990-0005895 B1	14