

(43) 国際公開日
2007 年 1 月 11 日 (11.01.2007)

PCT

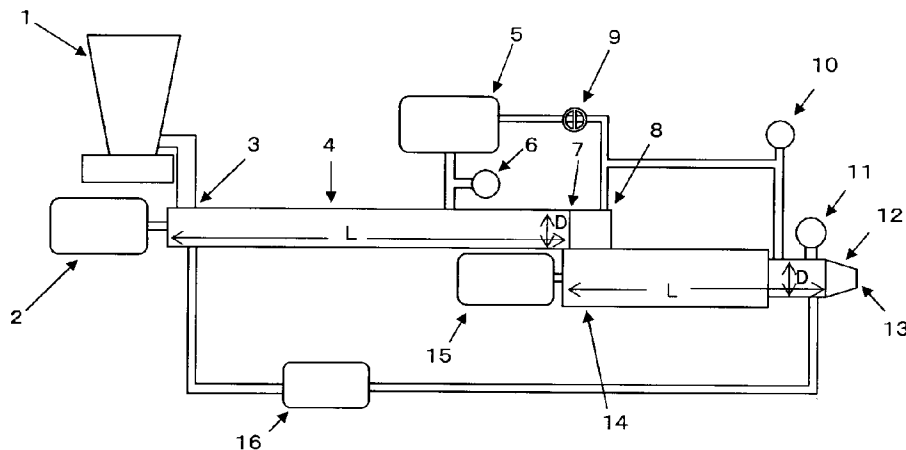
(10) 国際公開番号
WO 2007/004579 A1

- (51) 国際特許分類:
B28B 3/22 (2006.01) C04B 35/636 (2006.01)
C04B 35/587 (2006.01) H05K 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313132
- (22) 国際出願日: 2006 年 6 月 30 日 (30.06.2006)
- (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2005-194750 2005 年 7 月 4 日 (04.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 猛 (GOTOH, Takeshi) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 深澤 元晴 (FUKAZAWA, Motoharu) [JP/JP]; 〒8368510
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CERAMIC SHEET, CERAMIC SUBSTRATE USING CERAMIC SHEET OBTAINED BY SUCH METHOD, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: セラミックシートの製造方法、それを用いたセラミック基板及びその用途



AA 押出成形機の一実施例

AA ONE EXAMPLE OF EXTRUSION MOLDING MACHINE

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a highly reliable ceramic sheet having a stable quality by reducing voids. Also disclosed is a ceramic substrate using a ceramic sheet obtained by such a method. A highly reliable ceramic sheet having a stable quality can be obtained by using hydroxypropylmethyl cellulose as an organic binder, and forming a raw material into a sheet using a single screw molding machine mounted with a sheet die preferably after kneading the raw material by using a twin screw extruder. The ceramic sheet can be suitably used for ceramic substrates and ceramic circuit boards.

[続葉有]

WO 2007/004579 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: ボイドを低減することにより品質の安定した高信頼性セラミックシートの製造方法、及びそれを用いたセラミック基板を提供する。有機バインダーとしてヒドロキシプロピルメチルセルロースを用い、好ましくは二軸押出機にて混練した後、シートダイスを取付けた一軸成形機でシート化することにより、品質の安定した高信頼性セラミックシートが得られ、セラミック基板、及び、セラミック回路基板に好適に使用できる。

明 細 書

セラミックシートの製造方法、それを用いたセラミック基板及びその用途 技術分野

[0001] 本発明は、セラミックシートの製造方法、それを用いたセラミック基板及びその用途に関する。

背景技術

[0002] 従来、回路基板として、半導体搭載用セラミック基板の主面に導電性を有する金属回路をロウ材で接合し、金属回路の所定位置に半導体素子を搭載したものが用いられている。回路基板の高信頼性を保つには、半導体素子が発生する熱を放熱し、半導体素子の温度が過度に上昇しないようにすることが必要であり、セラミック基板には、電気絶縁性に加えて、優れた放熱特性が要求される。近年、回路基板の小型化、パワーモジュールの高出力化が進む中、小型軽量化モジュールに関して、電気絶縁性が高く、高熱伝導性を有する機械的特性に優れた窒化珪素（以下、SNと記載）焼結体を用いるセラミック基板、並びにSN基板の主面に金属回路を形成したセラミック回路基板が注目されている。

[0003] セラミック基板となるセラミック焼結体は、一般に以下の方法で製造される。即ち、セラミック粉末に焼結助剤、有機バインダー、可塑剤、分散剤、離型剤等の添加剤を適量混合し、それを押出成形やテープ成形によってシート状に成形する。次いで、成形体を空气中、又は窒素等の不活性ガス雰囲気中で、450～650℃に加熱して有機バインダーを除去した後（脱脂工程）、窒素等の非酸化性雰囲気にて加熱し、焼結体を製造する。SN焼結体の場合、窒素等の非酸化性雰囲気にて加圧し、1600～1900℃で0.5～10時間保持すること（焼成工程）によって製造される。

[0004] 一般に、押出成形法を用いることで、成形厚みの制限を無くすことができ、薄板及び厚板のセラミックシート成形が可能である。まず、万能混合機、ライカイ機、ミキサー、振動篩機等を用いて、セラミック粉末と焼結助剤と有機粉末バインダーからなる混合粉末を調製する。この混合粉末に、水、離型剤及び可塑剤等からなる混合液体を噴霧し、万能混合機、ライカイ機、ミキサー、振動篩機等を用いて顆粒状の湿粉原料

を作製する(顆粒化工程)。次に、この湿粉原料を混練機の原料供給口に投入し、練土を調製する(混練工程)。調製した練土は、ダイスが設置された一軸成形機の原料供給部に投入し、シート状に成形する(特許文献1、特許文献2)。

特許文献1:特開平2-83265号公報

特許文献2:特開平9-177113号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記従来の製造方法の課題として、有機粉末バインダーの偏析が生じたり、混練時の均一化が不十分であると、焼結体内部にボイドが発生し、製品の機械的強度や電気特性に悪影響を及ぼし、品質が低下するということがある。

本発明の目的は、ボイドを低減することにより品質の安定した高信頼性セラミックシートの製造方法、及びそれを用いたセラミック基板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、ボイドを低減して品質の安定した高信頼性セラミックシートを製造するため、各種検討をおこなったところ、下記の要旨を有する本発明に到達した。

(1) セラミック粉末、焼結助剤、及びヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む混合粉末に、水、離型剤及び可塑剤を含む混合液を噴霧して粒状の湿粉原料を作製し、該湿粉原料を混練し、次いで、シートダイスを取付けた一軸成形機によりシート成形を行うことを特徴とするセラミックシートの製造方法。

(2) 前記混合粉末においてセラミック粉末100質量部に対し、ヒドロキシプロピルメチルセルロースが5～15質量部及び焼結助剤が1～15質量部含まれる上記(1)に記載のセラミックシートの製造方法。

(3) 前記湿粉原料を、二軸押出機にて混練する上記(1)又は(2)に記載のセラミックシートの製造方法。

(4) 前記セラミック粉末が、窒化硅素粉末である上記(1)～(3)のいずれかに記載のセラミックシートの製造方法。

(5) ヒドロキシプロピルメチルセルロースが、メトキシ基を19～30質量%及びヒドロキシプロポキシ基を4～12質量%含有する上記(1)～(4)のいずれかに記載のセラ

ミックシートの製造方法。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の製造方法により得られたセラミックシートに、脱脂及び焼結処理を施してなるセラミック基板。

(7) ボイド率が3体積%以下である上記(6)に記載のセラミック基板。

(8) 上記(6)又は(7)に記載のセラミック基板の一主面に金属回路を形成し、他の一主面に放熱板を接合してなるセラミック回路基板。

(9) 10pC以上の部分放電開始電圧が5KV以上である上記(8)に記載のセラミック回路基板。

(10) 上記(8)又は(9)に記載のセラミック回路基板を用いてなるモジュール。

発明の効果

[0007] 本発明により、ボイドが低減して品質の安定した高信頼性セラミックシートの製造方法が提供される。得られたセラミックシートは、セラミック基板、セラミック回路基板、及びモジュールに好適に使用される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明で使用される、二軸押出成形機と一軸成形機の組合せた押出成形機の一実施の形態を示す説明図。

[図2]本発明で使用される二軸押出機の一実施の形態を示す説明図。

[図3]本発明で使用される一軸成形機の一実施の形態を示す説明図。

符号の説明

[0009] [図1]

- 1 定量フィーダー
- 2 二軸押出機変速モーター
- 3 湿粉投入口
- 4 二軸押出機本体
- 5 乾式真空ポンプ
- 6 二軸押出機用真空計
- 7 練土排出口
- 8 真空室

- 9 一軸成形機側真空コック
- 10 一軸成形機用真空計
- 11 押出荷重圧計
- 12 シートダイス
- 13 シート押出口(口金)
- 14 一軸成形機本体
- 15 一軸成形機変速モーター
- 16 冷却用チラーユニット

[0010] [図2]

- 1 定量フィーダー
- 2 二軸押出機変速モーター
- 3 湿粉投入口
- 4 二軸押出機本体
- 5 冷却用チラーユニット
- 6 乾式真空ポンプ
- 7 練土排出口
- 8 真空計

[0011] [図3]

- 1 練土投入口
- 2 一軸成形機本体
- 3 予備混練真空室
- 4 乾式真空ポンプ
- 5 真空計
- 6 押出荷重圧計
- 7 シート押出口(口金部)
- 8 シートダイス
- 9 冷却用チラーユニット

発明を実施するための最良の形態

- [0012] 本発明に係るセラミックシートを製造するためには、有機バインダーとして、ヒドロキシプロピルメチルセルロースが使用される。ヒドロキシプロピルメチルセルロースの役割として、保形性と押出成形する際に押出荷重圧を低減する潤滑性が挙げられる。本発明に係わる押出成形によるシート成形では、保形性と潤滑性を両立する必要がある、成形後の保形性を保てない場合や潤滑性が無く、押出荷重圧が高い場合には、安定した成形体を得ることはできない。更に、シート成形後に所望の寸法に打ち抜くため、成形後のシートには、強度と柔軟性が要求される。強度が不足している場合、成形体が脆く、シートを打ち抜くことができず、柔軟性が不足した場合、打ち抜き時にクラックを生じ、製品の品質が低下する場合がある。
- [0013] 潤滑性の評価は、シートダイスを取り付けた一軸成形機にて、0.5mm×80mmの長方形の形状を有する開口部から押し出されるシート成形時の押出荷重圧を計測することで評価できる。また、保形性は、成形したシートの厚みを計測することで評価できる。また、シート成形後の評価として、シートの強度は、JIS K 6251に準じた方法で測定でき、シートの柔軟性は、シートにクラックの入る角度を測定することにより、評価をおこなうことができる。
- [0014] 本発明で使用されるヒドロキシプロピルメチルセルロースは、好ましくはメキシ基を19～30質量%、特に好ましくは25～28質量%、並びに、ヒドロキシプロポキシル基を好ましくは4～12質量%、特に好ましくは7～10質量%含有することが好適である。メキシ基又はヒドロキシプロポキシル基の含有量が前記範囲を外れると、安定した成形体を得られなかったり、成形体の柔軟性が不足する場合がある。
- [0015] ヒドロキシプロピルメチルセルロースの使用量は、セラミック粉末100質量部に対して好ましくは5～15質量部、特に好ましくは7～12質量部が好適である。5質量部より少ないと、十分な成形体強度が得られず、割れを生じる場合がある。一方、15質量部を超えると、脱脂時のバインダー除去の際に成形体密度が低下するため、焼結時の収縮率が大きくなり、寸法不良や変形を生じる場合がある。
- [0016] 本発明で使用される焼結助剤は、Sc、Y、ランタノイド族元素からなる希土類金属若しくはCa、Srなどのアルカリ土類金属の、酸化物、フッ化物、塩化物、硝酸塩、又は硫酸塩等が挙げられる。セラミック焼結体を得るには、セラミックの融点付近まで加

熱し、粒子同士を融着させ、焼結体を得ることが可能であるが、セラミック粉末が窒化物セラミックの場合、融点を持たず、分解してしまう場合があるため、焼結助剤を添加するのが好ましい。セラミックがSNの場合には、イットリウム酸化物等の希土類酸化物を焼結助剤として使用するのが好ましい。希土類酸化物とSN粉末の表面酸化膜である珪素酸化物が焼結時に液相を形成し、SN粒の成長が促進され、SNの焼結が促進される。

焼結助剤の使用量は、セラミック粉末100質量部に対して好ましくは1～15質量部、特に好ましくは4～10質量部が好適である。使用量が1質量部未満であったり、或いは、15質量部を超えると、高密度な焼結体を得られない場合がある。本発明では、前記焼結助剤の他に、さらにアルカリ土類金属類の酸化物及び／又は珪素酸化物を併用し、焼成温度を低下させることはより好ましい。アルカリ土類金属類の酸化物及び／又は珪素酸化物の使用量は、セラミック粉末100質量部に対して0.1～5質量部が好ましい。

[0017] 本発明で使用されるセラミック粉末としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 などの酸化物粉末、 SiC などの炭化物粉末、 AlN 、 SN などの窒化物粉末などの各種セラミック粉末が使用できるが、なかでも、 SN 粉末、 AlN 粉末などの窒化物粉末が好ましい。セラミック粉末は、平均粒径が好ましくは $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 特に好ましくは $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好適である。例えば、 SN 粉末は、マイクロトラックSPA (Leeds & Northrup社製)にて計測した粒度分布が、平均粒径(D50値) $0.6 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、D90値が $1.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、D100値が $8.0 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。さらに、 SN 粉末は、比表面積が $10 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。上記範囲をはずれた場合、安定した成形体を得られなかったり、成形体の強度が不足する場合がある。

[0018] 本発明で使用される SN 粉末は、直接窒化法、イミド熱分解法等の公知の方法で製造された粉末が使用できるが、酸素含有量が好ましくは1.5質量%以下のものを用いられる。 SN 粉末は、加水分解を防止するためにステアリン酸、オレイン酸、リン酸等で表面処理することが好ましい。表面処理をおこなわない場合、加水分解により SN 粉末の酸素量が増加し、基板の品質低下を招く場合がある。

本発明では、セラミック粉末、焼結助剤及びヒドロキシプロピルメチルセルロースを

含む混合粉末には、精製グリセリン、グリセリントリオレート、ジエチレングリコール等の可塑剤や、ステアリン酸系やシリコン系等の離型剤、さらに必要に応じて分散剤を適宜配合することが好ましい。それらの含有量は、各々、セラミック粉末100質量部に対し外割配合で0.1～5質量部が好ましい。

[0019] 本発明に係わる顆粒状の湿粉原料は、セラミック粉末、焼結助剤、及びヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む混合粉末に、水、離型剤及び可塑剤を含む混合液を噴霧することにより調製される。例えば、セラミック粉末と焼結助剤及びヒドロキシプロピルメチルセルロースの混合粉をボールミルにて混合し、混合粉末を取り出した後、ミキサーにて攪拌をおこないながら、水、離型剤及び可塑剤を含む混合液を圧縮空気にて噴霧することで、粒状の湿粉を得ることができる。

なお、上記の混合液に含有される、離型剤としては、脂肪酸エステル型、エマルジョン型、カルシウム型などのステアリン酸系化合物や、脂肪酸を含むシリコン系化合物等が使用される。また、可塑剤としては、精製グリセリン、グリセリントリオレート、ジエチレングリコール等が使用される。また、水は、純水またはイオン交換水が好ましく使用される。混合液中の離型剤及び可塑剤の含有量は、いずれも、セラミック粉末100質量部に対して、好ましくは2～12質量%、特に好ましくは3～6質量%である。

[0020] 上記湿粉原料を調製した後、混練工程にて練土を作製するが、一軸成形によるシート押出成形を安定した状態で、かつ連続しておこなうためには、混練工程後の練土が均一であることが好ましい。均一な特性の練土を得るためには、ヒドロキシプロピルメチルセルロースを練土中に十分に溶解し、かつ均一に分散させることが好ましい。そのためには、練土に十分なせん断応力を負荷でき、かつ製造能力の点から連続的に混練処理ができることが好ましい。

[0021] 混練処理については、三本ロール混練機、単軸押出機、二軸押出機等の使用が挙げられる。三本ロール混練機は、練土にせん断応力を十分負荷できるが、混練時の発熱により水分が蒸発するため、処理バッチ毎に練土の粘度が変動し、安定した練土を得ることが困難な場合がある。また、単軸押出機では、せん断応力は、ケーシングとスクリー部分に生じるが、均一な練土を得るためには、複数回の混練が必要となり、製造能力が低い場合がある。

- [0022] これに対し、二軸押出機は、二軸スクリューの複数の噛み合い部分で練土にせん断応力を負荷できるため、短時間で均一な練土を得ることが可能である。さらに、二軸押出機は、冷却用チラーユニットに接続させることが好ましく、混練時に発生する熱は、練土が排出される前に除去され、吐出される練土の温度を5～15℃に調節することが可能で、安定した均一な練土が得られる。
- [0023] 二軸押出機のスクリュー回転数は、スクリュー構成に応じて適宜決められるが、好ましくは、50～200rpm、特に好ましくは80～150rpmが好適である。回転数が50rpm未満では所望の吐出量が得られないため、生産性が低下する場合があります、一方、200rpmを超えると練土の発熱が著しくなり、バインダーが熱によりゲル化して練土の流動性が低下するため、安定した練土が得られない場合がある。
- [0024] 本発明で使用される二軸押出機は、混練により練土中に包括された気泡を消滅させるために、混練部からストランドダイス間で真空引きを行うが、このとき、真空度は絶対圧力表示にて好ましくは1333Pa以下、特に好ましくは666Pa以下の真空雰囲気 に保つのが好ましい。
- [0025] 練土の評価は、試料ホルダーを10℃に保持された降下式フローテスターを使用し、せん断応力が0.3MPaの場合の粘度と0.9MPaの場合の粘度の比で表されるチクソトロピックインデックス(以下、Ti値)を用いて行うことができる。練土が均一で、良好な成形性が得られる場合のTi値は、好ましくは、1.5～3.5、特に好ましくは2.0～3.0であり、この範囲において、シート断面の輪郭形状はフラットとなる。Ti値が1.5未満であると、シート成形時の保形性が悪く、シート幅、厚み方向において寸法が安定せず、焼成後のセラミック基板の寸法不良や変形が生じる場合がある。一方、Ti値が3.5を超えると、押出成形時の押出荷重圧が高くなり、一軸成形機への負荷が高くなるとともに安定したシート成形を継続できなくなる場合がある。
- [0026] 本発明において、上記混合液体中に含有され、結果として練土に含有される水は、イオン交換水又は純水を使用するのが好ましい。使用量は、セラミック粉末100質量部に対して好ましくは10～20質量部、特に好ましくは12～18質量部である。10質量部未満だと練土粘度の流動性が悪いため、シート成形に支障をきたす場合がある。一方、20質量部を超えると、練土粘度が低下し、シート形状の保持が困難になる

ため、シート幅方向の厚みムラが生じる場合がある。

[0027] 本発明でシート成形に使用される一軸成形機は、単軸スクリーにより練土を加圧し、吐出口に、開口部を調整できるシートダイスを取り付けることで、厚みの異なるシートを連続的に安定して製造できる。また、併設した乾式真空ポンプにて真空引きすることにより、練土中に包括された気泡を除去できるという特徴を有している。

[0028] 二軸押出機にて得られた練土は、シートダイスを取り付けた一軸成形機に投入し、シート成形をおこなうが、連続的に安定した成形をおこなうためには、冷却用チラーユニットに接続させ、成形物の温度を好ましくは5～15℃に調整される。シート状に成形された練土を、例えばベルト式乾燥機により好ましくは80～100℃に加熱、乾燥し、含水率を好ましくは0.5～3質量%に調整することによりセラミックシートが得られる。

[0029] セラミックシートの強度は、好ましくは1.5MPa以上、特に好ましくは2.0MPa以上であることが好適である。シート強度が1.5MPa未満であると、シートを金型で所望の形状に打ち抜いた際、シートが千切れたり、シートにクラックが入り、収率が低下したり、製品の絶縁性に悪影響を及ぼす場合がある。

[0030] 本発明に係るセラミック基板は、セラミックシートを窒素ガスや空気等の気流中にて、好ましくは350～700℃で好ましくは1～10時間の熱処理を行ってバインダーを除去(脱脂)する。その後、窒化物セラミック基板を得るためには、窒化硼素製、黒鉛製又は窒化珪素製等の容器に収納し、窒素、アルゴン、アンモニア、水素等の非酸化性ガス雰囲気下で、特にSNの場合、好ましくは0.5～0.9MPaに加圧し、好ましくは1700～1900℃で焼結することにより得られる。

[0031] 本発明に係るセラミック回路基板は、セラミック基板の一主面に金属回路用の金属板を、他の主面に放熱板用の金属板を接合した後、回路面にエッチングレジストを印刷し、エッチング処理を行うことにより得られる。

セラミック基板と金属板又は金属回路との接合は、例えば、Al-Cu、Ag、Cu、又はAg-Cu合金と、例えば、Ti、Zr、Hf等の活性金属成分を含むロウ材を介在させ、不活性ガス又は真空雰囲気中で加熱する方法や、Al-Mg等のAl合金箔を介在させ、真空中で加熱する方法により可能である。次いで回路面に、フォトリソグラフィやスク

リー印刷等によりエッチングレジストを回路形状に印刷し、塩化銅、塩化鉄、アンモニア水、硫酸一過酸化水素等をエッチャントとしたエッチング処理を行うことで、セラミック回路基板を作製することができる。

[0032] 前記したエッチングレジストを印刷する際、突き当てを用いて位置決めを行うが、寸法不良や変形により、セラミック基板の長手・短手方向寸法及び形状に不具合があると、回路パターンの印刷ズレが生じ、後工程であるモジュール組立工程において、ワイヤーボンディング設置位置が不適当になり、電気的特性の劣化を生じさせる場合がある。

[0033] 本発明により製造されたセラミック基板は、機械的特性に優れ、且つ、高い熱伝導率を有するので、厳しい使用条件下で用いられる回路基板に好適な材料である。

[0034] 本発明に係るセラミック基板の厚みは特に限定されるものではなく、例えば、放熱特性を重視する場合は、好ましくは0.3～1.0mm程度、高電圧下での絶縁耐圧を著しく高めたい場合は1～3mm程度のものを用いるのが一般的である。

[0035] 本発明により製造されるセラミック基板は、練土が二軸押出機により十分に混練されるため、バインダー等の塊のない均一なセラミック基板を得ることが出来る。セラミック基板のボイド率は、3体積%以下であることが好ましい。ボイドが好ましくは3体積%以下、特に好ましくは2体積%以下であると、セラミック基板の抗折強度が高くなり、さらに高電圧下での絶縁特性が高くなる傾向がある。基板の放電特性を示す部分放電特性に関して、本願発明に係るセラミック回路基板は、10pC以上の部分放電開始電圧を好ましくは5kV以上、特に好ましくは7.5KV以上にすることが可能である。

[0036] 金属回路と金属放熱板の材質はAl、Cu、又はAl-Cu合金であることが好ましい。これらは単層ないしはこれを合金層として含むクラッド等の積層体の形態で用いることが可能である。中でも、AlはCuよりも降伏応力が小さいため塑性変形し易く、ヒートサイクル等の熱応力負荷が掛かった際に、セラミックス基板に加わる熱応力を大幅に低減することができる。そのため、AlはCuよりも、金属回路とセラミックス基板間に発生する水平クラックが発生しにくく、より高信頼性のモジュールの作製が可能である。

[0037] 金属回路の厚みは、特に限定されるものではないが、電気的および熱的仕様からAl回路は好ましくは0.2～0.5mm、Cu回路は好ましくは0.1～0.5mmが一般的

である。一方、放熱板は、半田付け時に反りを生じない厚みにすることが必要であり、例えば、Al放熱板は好ましくは0.2～0.5mm、Cu放熱板は好ましくは0.1～0.5mmが一般的である。

実施例

[0038] 実施例1

〈実験No. 1～13〉

下記のSN粉末100質量部に対して、オレイン酸を3質量部添加し、ミキサー混合により表面処理をおこなったSN粉末100質量部に対し、 Y_2O_3 5.5質量部、MgO 3質量部及びヒドロキシプロピルメチルセルロースをボールトン混合機により混合した。次いで、得られた混合物をミキサーに投入し、攪拌しながら、該混合物に対して、下記の可塑剤、離型剤及びイオン交換水からなる混合溶液を、SN粉末100質量部に対して可塑剤が3質量部(外割)、離型剤が3質量部(外割)、イオン交換水が18質量部となるように圧縮空気(0.2MPa)にて噴霧することにより、顆粒状の湿粉原料を調製した。

〈使用原料〉

- ・SN粉末: α 化率90%、D50値 $0.7\mu m$ 、D90値 $2.0\mu m$ 、D100値 $4.6\mu m$ 、比表面積 $12m^2/g$ 。
- ・ Y_2O_3 : 信越化学工業株式会社製、商品名「Yttrium Oxide」、D50粉末粒径 $1.0\mu m$ 。
- ・MgO: 岩谷化学株式会社製、商品名「MTK-30」、D50粉末粒径 $0.2\mu m$ 、比表面積 $160m^2/g$ 。
- ・ヒドロキシプロピルメチルセルロース: 信越化学工業株式会社製、商品名「メトローズ・60SH、65SH、90SH」。
- ・可塑剤: 花王社製、商品名「エキセパール」、主成分グリセリン。
- ・離型剤: サンノブコ社製、商品名「ノブコセラLU-6418」、主成分ステアリン酸。

[0039] 混練工程において、二軸押出機(D=29mm、L=1160mm(L/D=40))を使用し、上記で得られた湿粉原料を $6kg/h$ にてフィードした。混練時のスクリー回転数は100rpm、真空度は絶対圧力666Pa、冷却用チラーユニットにて二軸押出機を

10℃に保持した。混練した練土の一部を採取し、Ti値の測定をおこなった。

[0040] 混練工程で得られた練土を一軸成形機によりシートに成形した。成形工程に使用した一軸成形機は、 $D=42\text{mm}$ 、 $L=1200\text{mm}$ であり、冷却用チラーユニットにて10℃に保持した。一軸成形機のスクリー回転速度60rpmの運転条件(吐出量 6kg/h)にて、シートダイスを用い、巾 80mm ×厚み 0.5mm の連続したシート成形を行い、寸法測定、シート強度、クラック発生角度の測定をおこなった。

[0041] 成形されたシートを100℃に保持したベルト式乾燥機にて含水率2質量%まで乾燥した後、金型付プレス機により $60\text{mm} \times 50\text{mm}$ の寸法に打ち抜いた。打ち抜いたシートを窒化ホウ素製の容器に充填して、常圧下、大気中にて500℃で4時間保持して脱脂した。次いで、カーボンヒーター電気炉を用いて、 0.8MPa の窒素加圧雰囲気下で1800℃、4時間焼結してSN焼結体を作製し、抗折強度、ボイド率の測定をおこなった。

[0042] 得られたSN焼結体の回路基板としての性能を評価するため、金属回路と金属放熱板に銅板を用い、次の方法で接合及び回路パターン形成を行った。

[0043] Ag85質量%、Cu10質量%、Zr2質量%、TiH3質量%からなる混合粉末100質量部に対して、30質量部のテルピネオールを添加してペースト状混合液を調製した。この混合液を上記で得られたSN焼結体の両面に塗布量 5mg/cm^2 となるようにスクリーン印刷機にて塗布した。次に、両面に $2.5\text{インチ} \times 2\text{インチ} \times 0.01\text{インチ}$ 厚の無酸素銅板を貼付け、それを14枚積層したものをカーボン治具にカーボンネジ締めにより設置し、850℃で2時間保持させてSN焼結体を銅板で挟んだ接合体を作製した。

この接合体の一方の主面には所定の形状の回路パターンを、他方の主面には放熱板パターンを形成させるべく、UV硬化型レジストインクをスクリーン印刷した後、UVランプを照射させてレジスト膜を硬化させた。次いで、レジスト塗布した部分以外を塩化第二銅溶液でエッチングした後、フッ化アンモニウム水溶液にてレジスト剥離し、銅回路SN基板を作製し、部分放電開始電圧の測定をおこなった。結果を表1に示す。

[0044] 〈使用材料〉

・銅板:、無酸素銅板(住友金属鉱山伸銅株式会社製、JIS H 3100)

・UV硬化型レジストインク: 互応化学工業株式会社製「PER-27B-6」

〈測定方法〉

・Ti値: 試料ホルダーを10°Cに保持された降下式フローテスター「(株)島津製作所 社製 CFT-100D」にて、せん断応力0.3MPa時の粘度と0.9MPa時の粘度の比を求めた。

・押出荷重圧: シートダイスに取り付けた口金を調整し、0.5mm×80mmの長方形の形状の開口部よりシート成形時の押出荷重圧を測定した。

・シート寸法: マイクロメーターを用いて、シート幅方向の厚みを測定した(n=5平均値)。

・シート強度: 幅10mm、長さ40mmのシート強度を、JIS K6251「引っ張り試験方法」に準拠して測定した。

・クラック発生角度: シートを最大120°まで折り曲げ、シートにクラックのはいる角度を測定した。

・焼結体の抗折強度: 下部スパン30mm、クロスヘッド速度0.5mm/分の条件にて3点曲げ試験(JIS R1601)より求めた(n=5平均値)。

・ボイド率: セラミックス焼結体を厚みの半分まで研磨し、電子顕微鏡にて直径15μm以上のボイドについて、その直径を測定し、下式により計算によって求めた。(n=3平均値)

$$\text{ボイド率(体積\%)} = \Sigma (4/3 \pi r^3) / (W \times L \times t) \times 100$$

ここで、r: ボイド径(mm)、W: 焼結体の幅(mm)、L: 焼結体の長さ(mm)、t: 焼結体の厚み(mm)である。

・部分放電開始電圧: 作製した回路基板を絶縁油(住友3M社製「フロリナートFC-77」)に浸漬して、1kV/分のスピードで電圧を印可したとき、部分放電電荷量が10pCを超した時の電圧を、部分放電開始電圧とした(n=5平均値)。

[0045] 実施例2

〈実験No. 14、15〉

二軸押出機の代わりに、三本ロール混練機、単軸押出機のみを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

[0046] [表1]

表 1

実験No.	ヒドロキシプロピルメチルセルロース		混練方法	Tl値	シート				焼結体		回路基板		備考	
	添加量* (質量部)	メトキシ基含有量 (質量%)			ヒドロキシプロピル基	押出機	シート厚み (mm)	シート幅 (mm)	シート強度 (MPa)	クラック発生 角度(°)	抗折強度 (MPa)	ポイド率 (体積%)		部分放電開始電圧 (kV)
1	10	25	8	二軸押出機	2.0	3.5	0.5	80	4.6	>120	750	1	8.0	実 施 例
2	10	19	8	二軸押出機	1.6	3.0	0.5	80	2.1	>120	700	2	8.0	
3	10	30	8	二軸押出機	3.4	4.5	0.5	80	6.6	>120	650	3	7.5	
4	10	25	4	二軸押出機	3.5	4.5	0.5	80	5.0	>120	700	2	8.0	
5	10	25	12	二軸押出機	1.5	3.0	0.3	80	4.3	>120	700	2	8.0	
6	5	25	8	二軸押出機	3.5	4.5	0.5	80	2.0	>120	650	3	8.0	
7	15	25	8	二軸押出機	1.5	3.0	0.5	80	7.2	>120	600	3	7.5	
8	10	35	8	二軸押出機	5.0	6.0	0.5	80	7.2	100	500	5	4.0	
9	10	15	8	二軸押出機	1.0	2.5	0.5	82	1.3	100	打抜き時にクラック発生			比 較 例
10	10	25	2	二軸押出機	5.0	6.0	0.5	80	5.2	80	450	7	3.0	
11	10	25	15	二軸押出機	1.1	2.5	0.3	82	4.1	>120	500	5	4.0	
12	3	25	8	二軸押出機	6.0	7.5	0.5	80	1.3	100	打抜き時にクラック発生			
13	20	25	8	二軸押出機	1.2	3.0	0.3	82	8.0	>120	550	5	4.0	
14	10	25	8	三本ロール	3.4	3.0~4.0	0.5	80	4.6	>120	450	7	3.0	
15	10	25	8	単軸押出機	3.4	3.0~3.5	0.5	80	4.7	>120	500	5	4.0	

* SN粉末100質量部に対する添加量。

[0047] 本発明の実施例によるSN焼結体の回路基板は、SN焼結体の抗折強度が高く、ボイドが3体積%以下であり、回路基板の10 μ m以上となる部分放電開始電圧が5kV以上であることから、回路基板として高い信頼性が得られることが判る。

産業上の利用可能性

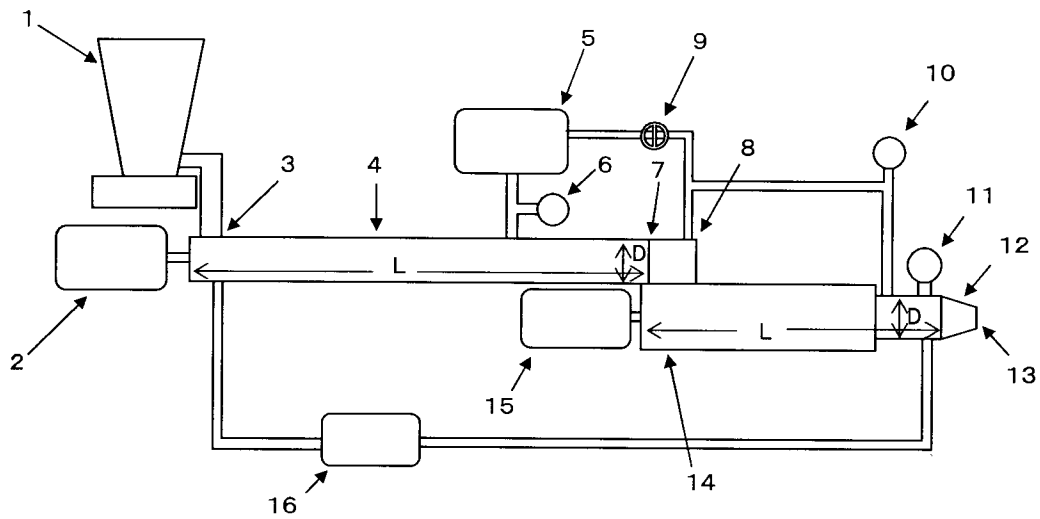
[0048] 本発明により製造される、ボイドが低減して品質の安定した高信頼性セラミックシートは、セラミック基板、セラミック回路基板、及びモジュールとして広範囲分野で好適に使用される。

なお、2005年7月4日出願された日本特許出願2005-194750号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

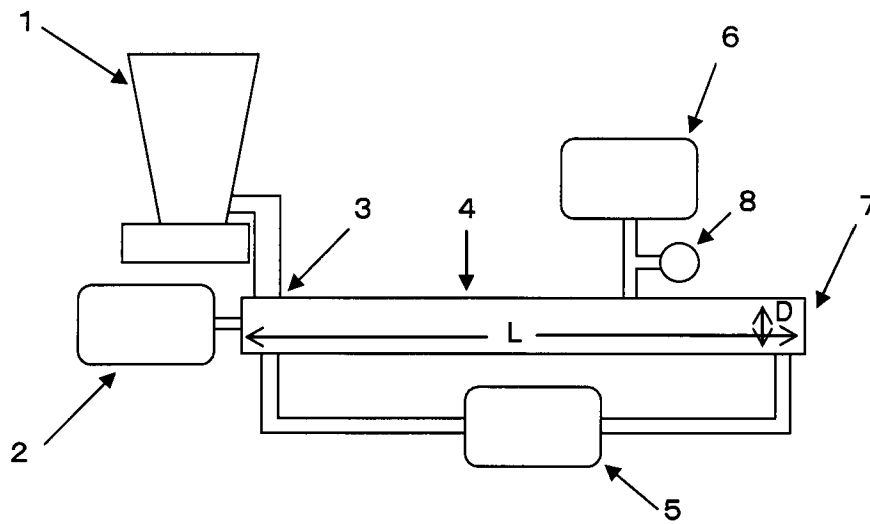
- [1] セラミック粉末、焼結助剤、及びヒドロキシプロピルメチルセルロースを含む混合粉末に、水、離型剤及び可塑剤を含む混合液を噴霧して粒状の湿粉原料を作製し、該湿粉原料を混練し、次いで、シートダイスを取付けた一軸成形機によりシート成形を行うことを特徴とするセラミックシートの製造方法。
- [2] 前記混合粉末においてセラミック粉末100質量部に対し、ヒドロキシプロピルメチルセルロースが5～15質量部及び焼結助剤が1～15質量部含まれる請求項1に記載のセラミックシートの製造方法。
- [3] 前記湿粉原料を、二軸押出機にて混練する請求項1又は2に記載のセラミックシートの製造方法。
- [4] 前記セラミック粉末が、窒化硅素粉末である請求項1～3のいずれかに記載のセラミックシートの製造方法。
- [5] ヒドロキシプロピルメチルセルロースが、メキシ基を19～30質量%及びヒドロキシプロポキシル基を4～12質量%含有する請求項1～4のいずれかに記載のセラミックシートの製造方法。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法により得られたセラミックシートに、脱脂及び焼結処理を施してなるセラミック基板。
- [7] ボイド率が3体積%以下である請求項6に記載のセラミック基板。
- [8] 請求項6又は7に記載のセラミック基板の一主面に金属回路を形成し、他の一主面に放熱板を接合してなるセラミック回路基板。
- [9] 10pC以上の部分放電開始電圧が5KV以上である請求項8に記載のセラミック回路基板。
- [10] 請求項8又は9に記載のセラミック回路基板を用いてなるモジュール。

[図1]



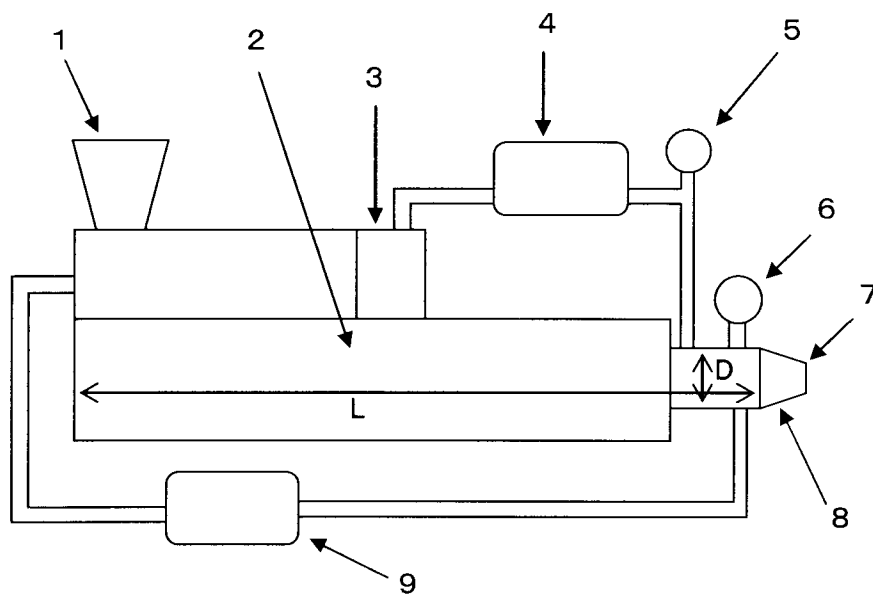
押出成形機の一実施例

[図2]



二軸押出機の一実施例

[図3]



一軸成形機の一実施例

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B28B3/22(2006.01)i, C04B35/587(2006.01)i, C04B35/636(2006.01)i, H05K1/02(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)

B28B3/20-3/26, C04B35/587 35/636, H05K1/02, B28C3/00, B01F7/08

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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	JP 2001-44577 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 16 February, 2001 (16.02.01), Claim 2; Par. Nos. [0011] to [0016], [0032] to [0043] (Family: none)	6-10 1-5
Y	JP 2502628 B2 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 May, 1996 (29.05.96), Full text (Family: none)	1-5
Y	JP 51-41250 Y2 (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 07 October, 1976 (07.10.76), Full text; all drawings (Family: none)	1-5

☐ 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
11 September, 2006 (11.09.06)

Date of mailing of the international search report
19 September, 2006 (19.09.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B28B3/22 (2006.01)i, C04B35/587 (2006.01)i, C04B35/636 (2006.01)i, H05K1/02 (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（I P C））

Int.Cl. B28B3/20-3/26, C04B35/587 35/636, H05K1/02, B28C3/00, B01F 7/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-44577 A（電気化学工業株式会社）2001.02.16, 請求項2, 段落 0011-0016, 0032-0043（ファミリー無し）	6-10 1-5
Y	JP 2502628 B2（信越化学工業株式会社）1996.05.29, 全文（ファミリー無し）	1-5
Y	JP 51-41250 Y2（太陽誘電株式会社）1976.10.07, 全文, 全図（ファミリー無し）	1-5

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

1 1 . 0 9 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 9 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

大橋 賢一

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

8 8 2 5