

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4978822号

(P4978822)

(45) 発行日 平成24年7月18日(2012.7.18)

(24) 登録日 平成24年4月27日(2012.4.27)

(51) Int.Cl.

F I

H05K 3/46 (2006.01)

H05K 3/46

H

H05K 3/46

T

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2004-320720 (P2004-320720)
(22) 出願日 平成16年11月4日(2004.11.4)
(65) 公開番号 特開2006-135012 (P2006-135012A)
(43) 公開日 平成18年5月25日(2006.5.25)
審査請求日 平成19年10月11日(2007.10.11)

(73) 特許権者 000005083
日立金属株式会社
東京都港区芝浦一丁目2番1号
(72) 発明者 上田 到
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金
属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
(72) 発明者 種井 平吉
埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金
属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
審査官 西村 泰英

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層セラミック基板の製造方法および多層セラミック基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

低温焼成可能なガラスセラミックを使用したグリーンシートに導体ペーストで所望の導体パターンを形成する工程と、

前記導体パターンを適宜形成したグリーンシートを積層してグリーンシート積層体を作製するグリーンシート積層工程と、

前記グリーンシート積層体に溝加工を行う工程と、

前記グリーンシートの焼成温度では焼結しない少なくともアルミナを含む無機材料を使用し、有機バインダ、可塑剤、溶剤等を加えたスラリーをドクターブレード法でキャリアフィルム上に塗布して乾燥させた拘束シートによる拘束層を前記グリーンシート積層体の上下両面または片面に圧着して設ける拘束層形成工程と、

前記拘束層を設けた前記グリーンシート積層体を焼成する焼成工程と、

焼成後の前記グリーンシート積層体から前記拘束層を除去する工程と、

を具備する多層セラミック基板の製造方法であって、

前記グリーンシートは、前記ガラスセラミックとして少なくともAl, Si, およびCaを含有するものを用い、

拘束層形成工程において、拘束シートのグリーンシート積層体に対向する面を、キャリアフィルムとの接触面とし、

前記焼成工程において、900℃超、0.5h以上で焼成することで、前記グリーンシート積層体に含有されるガラス成分が前記拘束層に浸透し、前記拘束層でも前記ガラス成

10

20

分が結晶化し、前記ガラスセラミック中のガラス成分の少なくとも一部はCa長石として結晶化し、焼成工程後の、Ca長石の(004)面のピーク強度がAl₂O₃の(113)面のピーク強度の50%以上のX線回折パターンであることを特徴とする多層セラミック基板の製造方法。

【請求項2】

請求項1に記載の多層セラミック基板の製造方法であって、

前記拘束層を除去する工程の後で、多層セラミック基板上のアルミナが占める面積率が1%以下になるよう超音波洗浄することを特徴とする多層セラミック基板の製造方法。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の多層セラミック基板の製造方法で製造した多層セラミック基板。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高密度多層配線基板に用いる高精度で高度な平坦性を有する低温同時焼成(LTCC:Low Temperature Co-fired Ceramics)の多層セラミック基板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

20

近年、LSI・チップ部品等は小型化・軽量化が進んでおり、これらを実装する配線基板も小型化・軽量化が望まれている。このような要求に対して、基板内に内部電極等を配した多層セラミック基板は、要求される高密度配線が可能となり、かつ薄型化が可能なことから、今日のエレクトロニクス業界において重視されている。

【0003】

多層セラミック基板は、ガラスセラミックス粒子に有機バインダ・可塑剤・溶剤等を加えてスラリーとし、ドクターブレード法によりグリーンシートを成形した後、銀などの低抵抗金属の粉末を含有する導体ペーストを印刷法によりガラスセラミックグリーンシート上に配線導体のパターンを形成し、次いで複数枚のグリーンシートを積層して、800～1000℃の温度で同時焼成して得られる。

30

【0004】

ところが、多層セラミック基板は、焼成工程において焼結に伴う収縮を生じるという問題がある。このような収縮は一樣ではなく、使用する基板用の無機材料、グリーンシートの組成、原料である粉体粒度のバラツキ、配線導体のパターン、基板内部に配置される配線導体の材料等により収縮率や収縮方向が異なる。

【0005】

この収縮率や収縮方向の不均一性を小さくするため、ガラスセラミックグリーンシート積層体の両面または片面に、ガラスセラミックス成分の焼成温度では焼結しないアルミナを材料とする拘束シートを積層して焼成し、その後、拘束シートを超音波洗浄やサンドブラスト等で除去する方法、いわゆる無収縮プロセスが行われている(例えば、特許文献1

40

【0006】

特許文献1には、積層した未焼成のグリーンシートの上面及び下面に、拘束シートを形成してから焼成し、その後、多層セラミック基板の両面から拘束シートを除去するために、圧縮空気とともに水を吹き付けるか、セラミック粉を吹き付けるか、または水とセラミック粉末を混合したものを吹き付けることにより拘束シートを除去する多層セラミック基板の製造方法が開示される。

【0007】

【特許文献1】国際公開WO99/56510号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従来の無収縮プロセスを用いた多層セラミック基板の製造方法では、拘束シートの除去が難しいという問題があった。このため、拘束層の除去には超音波洗浄とサンドブラストを用いるのが一般に知られているが、表層電極を同時焼成した基板に対してサンドブラストを用いると、電極の剥離等の深刻なダメージを表層電極に与えてしまう。これを回避するためにアルミナ除去後に表層電極を印刷し、後から焼き付ける方法が知られている。しかしながら、この方法では印刷と焼成を再度行う必要があるため、工程が煩雑になり、コストが高くなるという問題があった。

【0009】

そこで本発明は、多層セラミック基板の製造方法において、拘束シートの除去性が実用上問題ない程度に十分であり、多層セラミック基板や、その表面に形成された導体パターンの損傷、剥離の無い、高精度で高度な平坦性を有する低温焼成（LTCC）の多層セラミック基板に係る製造方法を提供し、もって、高精度で高度な平坦性を有する信頼性の高い多層セラミック基板の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本願発明者は、多層セラミック基板の製造方法における拘束シートの除去性について精査した結果、セラミック中のガラス成分の結晶化の程度が支配的な因子であることを見出し、更にセラミック中のガラス成分を結晶化させると、拘束シートの除去が極めて容易になることを知見した。

即ち、低温焼成可能なガラスセラミックを使用したグリーンシートに導体ペーストで所望の導体パターンを形成する工程と、前記導体パターンを適宜形成したグリーンシートを積層してグリーンシート積層体を作製するグリーンシート積層工程と、前記グリーンシート積層体に溝加工を行う工程と、前記グリーンシートの焼成温度では焼結しない少なくともアルミナを含む無機材料を使用し、有機バインダ、可塑剤、溶剤等を加えたスラリーをドクターブレード法でキャリアフィルム上に塗布して乾燥させた拘束シートによる拘束層を前記グリーンシート積層体の上下両面または片面に圧着して設ける拘束層形成工程と、前記拘束層を設けた前記グリーンシート積層体を焼成する焼成工程と、焼成後の前記グリーンシート積層体から前記拘束層を除去する工程と、を具備する多層セラミック基板の製造方法であって、

前記グリーンシートは、前記ガラスセラミックとして少なくともAl, Si, およびCaを含有するものを用い、拘束層形成工程において、拘束シートのグリーンシート積層体に対向する面を、キャリアフィルムとの接触面とし、前記焼成工程において、900℃超、0.5h以上で焼成することで、前記グリーンシート積層体に含有されるガラス成分が前記拘束層に浸透し、前記拘束層でも前記ガラス成分が結晶化し、前記ガラスセラミック中のガラス成分の少なくとも一部はCa長石として結晶化し、焼成工程後の、Ca長石の（004）面のピーク強度がAl₂O₃の（113）面のピーク強度の50%以上のX線回折パターンであることを特徴とする多層セラミック基板の製造方法である。

尚、前記導体パターンを形成する工程で、所望のグリーンシートにビアホールを形成し、これに導体ペーストを充填してビア導体を形成する工程を加えても良い。

また、前記拘束層を除去する工程の後で、多層セラミック基板上のアルミナが占める面積率が1%以下になるよう超音波洗浄することが好ましい。

【0011】

本発明の多層セラミック基板の製造方法においては、前記グリーンシート積層体を焼成する工程において、グリーンシート積層体に含有されるガラス成分を前記拘束層に浸透させ、前記焼成工程により前記拘束層でもガラス成分を結晶化させることが好ましい。従って、上記においてセラミック中のガラス成分の少なくとも一部を結晶化させると言うことは、前記グリーンシート積層体あるいは当該グリーンシート積層体のガラス成分が浸透した拘束シートについても言えることである。

【0012】

また、本発明は、前記セラミック中のガラス成分の少なくとも一部がCa長石として結晶化しており、X線回折パターンにおいて、Ca長石の(004)面のピーク強度が Al_2O_3 の(113)面のピーク強度の50%以上である。50%未満の場合は基板への拘束シートの固着が強力で、除去が容易でないという問題がある。

【発明の効果】

【0014】

本発明による多層セラミック基板および多層セラミック基板の製造方法によると、セラミック中のガラス成分が結晶化することにより拘束層の除去性が十分に発揮される。よって、セラミック基板や、その表面に形成された導体パターンによる電極の損傷や剥離が無い、高精度で高度な平坦性を有する低温焼成(LTCC)の多層セラミック基板を得ることができ、もって、高精度で高度な平坦性を有する信頼性の高い多層セラミック基板を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明は無収縮工法の焼成工程において、グリーンシート積層体あるいは拘束層を構成するセラミック中のガラス成分の少なくとも一部を結晶化させることを特徴とする多層セラミック基板の製造方法であるが、本発明のメカニズムを次のように推測している。すなわち、焼成工程において、セラミック中のガラス成分は拘束層に浸透することによって、多層セラミック基板と拘束層との結合が強化される。更に多層セラミック中のガラス成分および拘束層中に浸透したガラス成分が結晶化すると、前記多層セラミック基板と拘束層との結合を破壊する力が働き、これによって拘束層の除去性が向上すると考えられる。多層セラミック基板と拘束層との結合を破壊する要因としては、結晶化に伴う体積変化、原子の再配列や結晶の成長、結晶化することによって生じるセラミック基板と拘束層の熱膨張係数の差による降温時の応力等のいずれか、あるいはこれらを組合せた複数の要因が考えられる。これによって、拘束層の除去性が向上するという特有の作用効果を呈するのではないかと考えている。よって、本発明に係る多層セラミック基板の製造方法を用いると、拘束力は十分に保持しつつ、アルミナなどの固着は少ないので拘束層の除去が極めて容易になる。

【0016】

以下、本発明の実施態様について説明する。図1は、本発明に係る多層セラミック基板の製造方法を示す工程図である。ここで、下記の工程順序は一例を示しただけで、必ずしも下記の工程順である制約は無く、また複数の工程を同時に実施してもよく、場合によっては、不要となる工程は実施しない場合もある。

図2は、焼成後のセラミック基板のX線回折パターンを示したものであり、図2(A)は実施例1における本発明のセラミック基板のX線回折パターン、図2(B)は比較例1のセラミック基板のX線回折パターンである。

図3は、拘束シート除去後のセラミック基板を示す写真であり、図3(A)は実施例1における本発明のセラミック基板、図3(B)は比較例1のセラミック基板である。

図4は、焼成後のセラミック基板のX線回折パターンを示したものであり、図4(A)は実施例2における本発明のセラミック基板のX線回折パターン、図4(B)は比較例2のセラミック基板のX線回折パターンである。

【0017】

さて、本発明に係る多層セラミック基板の製造方法のうち、低温焼成可能なガラスセラミックでなる複数のグリーンシート10a、10b、10c・・・を準備する工程は、図1(A)、(B)で例示したドクターブレード法などにより、誘電体、バインダ、及び可塑剤よりなるセラミックスラリーを、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムのようなキャリアフィルム上に均一な厚さで塗布し、数十 μm から数百 μm のグリーンシート10a、10b、10cを作製する。セラミックスラリーには、グリーンシートを形成するに必要なだけのバインダ量を含有させている。最適なバインダ量は、誘電体の粒子サ

イズや成分などによって異なるため、一義的ではなく、ケースバイケースで決定する。尚、低温焼成可能なセラミックでなる複数のグリーンシート10a、10b、10cの作製はドクターブレード法に限定されず、例えば印刷法によって作製することもできる。以下、製造工程を順を追って説明する。

【0018】

図1(A)は、前記複数のグリーンシート10a、10b、10cの焼成温度では焼結しない無機材料(例えばアルミナ)粒子を主成分とするセラミックスラリー1をドクターブレード法でキャリアフィルム5上に所定厚みで塗布して拘束シート60a、60bを形成する工程を模式的に示す。尚、セラミックスラリー1は、セラミック粒子をバインダと溶剤で泥しょう(スラリー)化したものである。拘束グリーンシート60a、60bは、セラミックのグリーンシート10a、10b、10cの作製と同様にして、有機バインダ、可塑剤、溶剤等を用いて成形することによって得られる。有機バインダ、可塑剤、溶剤としては、セラミックのグリーンシート10a、10b、10cで使用したのと同様な材料が使用可能である。ここで、可塑剤を添加するのは、拘束グリーンシートに可撓性を付与し、積層時に拘束グリーンシートとの密着性を高めるためである。それにより拘束力が増強される。この拘束シートは通常長尺のテープ状に形成され、必要に応じて、乾燥後のグリーンシートをキャリアフィルム5が付いたまま所定の寸法に裁断する。

10

【0019】

図1(B)は、乾燥した後、キャリアフィルム5を剥離して拘束シート60a、60bを準備する工程を示す。

20

図1(C)は、複数のグリーンシート10a、10b、10cを準備する工程を示している。但し、ここでは3層としているが、積層数は特定できず、回路構成によって異なり10層以上積層する場合もある。

図1(D)は複数のグリーンシート10a、10b、10c(この例では全てのグリーンシートとした)にビアホール20a、20bを作製する工程を示す。

図1(E)は、前記複数のグリーンシート10a、10b、10cのうち、所望のグリーンシート10a、10b、10cのビアホール20a、20bに導体ペーストでビア導体30a、30bを作製する工程と、所望のグリーンシート10a、10b、10cの表面に導体ペーストで導体パターン40a、40bを作製する工程とを示す。

ここで、所望のグリーンシートとは、多層セラミック基板の回路設計の必要に応じてビア導体30a、30bや導体パターン40a、40bを形成するグリーンシートをいう。図1(E)の例では、全てのグリーンシートにビア導体30a、30bや導体パターン40a、40bを形成した。

30

図1(F)は、プレスによる圧着、キャリアフィルムの剥離工程を繰り返して、前記ビア導体30a及び/または導体パターン40aを形成した複数のグリーンシート10a、10b、10cを積層してグリーンシート積層体50を作製する工程を示す。

【0020】

グリーンシート積層体50を作製する工程を、更に詳しく説明する。

先ず、多層セラミック基板の表層となるグリーンシート10aを、キャリアフィルム5上にセットし、上側の金型で所定の圧力、温度、時間だけプレスし圧着する。上下の金型はヒーターを内蔵した単純な平板形状でよい。

40

プレスによる圧着が終わると、キャリアフィルム5bを剥離する。グリーンシート10aの両面にキャリアフィルムがあり、5aは、10aとプレスの間の側のフィルムで、5bはその反対側のフィルムである。この時、グリーンシートはキャリアフィルム5aに強固に固定されており、キャリアフィルム5bの剥離に際して一緒に剥離されることはない。

次に、第2層目のグリーンシート10bを積層する。グリーンシートには、内層に所定パターンの内部回路を構成する導体パターン40c、40dが印刷されている。グリーンシート10bを、主面が第1層のグリーンシート10aに当接するようにセットし、グリーンシート10aと10bを共に、第1層のグリーンシート10aの場合と同様にプレス

50

し圧着する。この時、プレス温度を印刷ペースト内の粘着剤が軟化固着する温度とすれば、加圧力により印刷部が相手側のグリーンシートと接合する。従って、グリーンシート10a、10b同士は、印刷ペーストを介して結合される。また、電極が無くセラミック層同士が直接接触するところも、電極を介する場合と同様に軟化して固着し、結合する。プレス温度は粘着剤の種類にもよるが、通常40～90℃程度の低温でよく、接合強度は加圧力を変えることにより調整できる。

圧着後、キャリアフィルムを剥離する。第3層の10c以降は、第2層目の10bの積層で述べたと同様な一連の作業を繰り返し、グリーンシート積層体を得る。その後、積層ブロックの底面に底面側電極を印刷し、更に必要に応じて、上面または下面に溝入れ加工を施した後、拘束シート60a、60bを圧着する。

10

【0021】

図1(G)は、前記複数のグリーンシート10a、10b、10cの焼成温度では焼結しない無機材料として、アルミナ粒子をバインダで結合した拘束シート60a、60bを前記グリーンシート積層体50の両面に積層した状態を示す図である。その後、拘束シート60a、60bを積層し拘束層を形成したグリーンシート積層体50を800～1000℃の比較的低温で一体に焼成する。尚、この際に重要なことは、拘束シート60a、60bのグリーンシート積層体50に対向する面を、キャリアフィルム5との接触面15Aとすることである。なぜならば、キャリアフィルムとの接触面側はバインダが濃縮し易いために、バインダ量が多く、拘束シートの主材料であるアルミナ等の固着を和らげるクッション作用が働き、拘束するけれども、固着が少ないという作用が働くものと考えられるからである。

20

図1(H)は、焼成後の多層セラミック基板100から焼結しない拘束シート60a、60bによる拘束層を除去した工程を示す。拘束層の働きにより焼成によって積層方向に収縮しているが、表層面内ではほとんど収縮していない高精度な多層セラミック基板となすことが出来る。このようにして、所望層同士の配線パターンが接続され、三次元回路を形成することができる。

【0022】

本発明に係る多層セラミック基板の製造方法においてグリーンシート10a、10b、10cに用いるセラミックの材料組成は、銀などの導体ペーストと同時焼成できる低温焼成セラミックス材料のガラスセラミックなら何でも使用できる。

30

例えば、主成分であるAl、Si、Sr、Tiをそれぞれ Al_2O_3 、 SiO_2 、 SrO 、 TiO_2 に換算したとき、 Al_2O_3 換算で10～60質量%、 SiO_2 換算で25～60質量%、 SrO 換算で7.5～50質量%、 TiO_2 換算で20質量%以下(0を含む)であり、その主成分100質量%に対して、副成分として、Bi、Na、K、Coの群のうちの少なくとも1種を Bi_2O_3 換算で0.1～10質量%、 Na_2O 換算で0.1～5質量%、 K_2O 換算で0.1～5質量%、 CoO 換算で0.1～5質量%含有し、更に、Cu、Mn、Agの群のうちの少なくとも1種をCuO換算で0.01～5質量%、 MnO_2 換算で0.01～5質量%、Agを0.01～5質量%含有し、その他不可避不純物を含有している混合物を700℃～850℃で仮焼し、これを粉砕して平均粒径0.6～2μm、望ましくは1μmの微粉砕粒子からなるセラミック材料を使用することが出来る。これにより、銀や銅、金といった高い導電率を有する金属材料を内部電極として用いて、一体焼結を行うことができる。誘電体材料の有する高いQ値を用い、しかも電気抵抗による損失を抑えた内部電極を用い、極めて損失の小さい電子部品を構成することができる。

40

【0023】

上記のセラミック材料は、低温焼成セラミックス材料の混合粉を仮焼きした後、微粉砕した粒子を用いたが、別の手段としては、仮焼きせずに、ガラス粉末とセラミックス粉末を混合したものを用いることができる。即ち、上記と同じ低温焼成セラミック材料を用いたとして、 Al_2O_3 以外の酸化物と炭酸塩をらいかい機で混合し、混合物をアルミナ坩堝に入れて、電気炉で1400℃で2時間の熱処理を行う。熱処理後、坩堝の中に生成し

50

たガラス塊をスライサーで切り出し、ガラス塊をクラッシャーとボールミルを用いて粉碎し、この平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ のガラス粉末と同じく平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末、有機バインダ、可塑剤をボールミルで混合してセラミック材料となすことが出来る。

【0024】

また、本発明に係る多層セラミック基板の製造方法において、拘束シート 60a、60b に用いるセラミックの材料組成は、グリーンシート 10a、10b、10c に用いる L T C C セラミックの焼成温度 ($800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 程度) では焼成しないものであれば使用できるが、様々な種類のアルミナが安価に入手できるのでアルミナ粒子を用いることが一般的である。

【0025】

(参考例 1 と比較例 1)

以下、具体例を通して、本発明に係る多層セラミック基板の製造方法を説明する。

図 1 に例示した製造方法を基に、基体用グリーンシートのセラミック材料として上記仮焼き粉碎粉による低温焼成可能なセラミック材料を用いてグリーンシート積層体を形成した。また、拘束シート 60a、60b を構成する無機材料の粒子としてアルミナ粒子を用いた。

拘束シート 60a、60b をグリーンシート積層体 50 の上下面に積層してから焼成した。尚、本発明は、未焼成のセラミックグリーンシート積層体上面の外部電極の有無に関係なく適用可能である。

参考例 1 では、焼成工程において $875\sim 925^{\circ}\text{C}$ で、15 分～2 時間の保持を行うことによって結晶化を促進した。表 1 において、試料番号に＊印のないものが参考例であり、試料番号に＊印を付記したものは比較例である。

試料番号 1、2、3 の比較例は、参考例 1 と同様のグリーンシート積層体 50 を用いて、焼成工程を $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ で 0 分～2 時間の保持を行ったものである。

焼成後の多層セラミック基板を 5 分間の超音波洗浄した後に残留アルミナを目視にて比較した。図 3 に実施例 (A) (試料番号 5) と比較例 (B) (試料番号 1) の基板の写真を示す。評価は概ね、

多層セラミック基板上にアルミナが占める面積率が 1 % 以下：良好とした。

【0026】

次に、Cu の K α 線を用いて X 線回折測定を行い、長石族の結晶化度を確認した。ここで、長石族の Sr 長石とアルミナのピーク強度比は、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ストロンチウム長石) の (002) 面のピークと Al_2O_3 (アルミナ) の (113) 面のピークの強度比より求めた。その結果を目視による残留アルミナ量の比較と共に表 1 に示す。

【0027】

10

20

30

【表 1】

試料 No.	焼成温度(℃)	保持時間(h)	Sr 長石／アルミ ナ ピーク強度比(%)	目視による残 留 アルミナ量
1*	850	2	ピーク見られず	不良
2*	900	0	15	不良
3*	900	0.17	25	不良
4	900	0.25	45	良好
5	900	1	160	良好
6	875	2	183	良好
7	925	2	229	良好

【0028】

図3より明らかなように、参考例1（試料番号5）の基板上の残留アルミナは、比較例1（試料番号1）の場合よりも遥かに少なくなることが分かった。実際、比較例1（試料番号1）においては、アルミナが強力に固着しているため5分間の超音波洗浄ではほとんど除去できず、残留アルミナで覆われていた。このことは、比較例においてはセラミック中のガラス成分が拘束層シートに浸透し、ガラス成分を結晶化させないため、セラミックと拘束層がガラス成分を介して物理的に強固に結合した状態であるためアルミナの除去性が悪く、その結果、大量のアルミナ残留が見られると考えられる。これに対して、参考例においては、ガラス成分が結晶化しており、結晶化によって拘束層シートとセラミックの界面におけるガラスを介した結合が破壊されるため、アルミナの除去性が向上し、これによってアルミナ残留量も減少すると考えている。また、図2より $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ のX線回折パターンの $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ のピーク強度において Al_2O_3 のピーク強度の45%以上にあるものが参考例であり、この場合は、アルミナ残量が少なく、拘束層の除去性に優れている。一方、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ のピーク強度が Al_2O_3 のピーク強度の45%未満であるものは比較例であることが分かった。この場合は、上記したようにアルミナの残留量が極めて多い。

よって、参考例に係る多層セラミック基板の製造方法によると、拘束シートの除去性が十分であり、多層セラミック基板や、その表面に形成された導体パターンの損傷、剥離の無い、高精度で高度な平坦性を有する低温焼成（LTCC）の多層セラミック基板を提供できる。その結果、高精度で高度な平坦性を有する信頼性の高い多層セラミック基板を得られた。

【0029】

（実施例2）

図1に例示した製造方法を基に、基体用グリーンシートのセラミック材料は主成分としてAl、Siを含み、さらにB、Ca、Na、K、Pbを含有する低温焼成可能なセラミック材料の微粉末を用いてグリーンシート積層体を形成した。また、拘束シート60a、60bを構成する無機材料の粒子としてアルミナ粒子を用いた。

拘束シート60a、60bをグリーンシート積層体50の上下面に積層してから焼成した。このとき、実施例2では、焼成工程において925℃で、30分間の保持を行うことによって結晶化を促進した。表2において、試料番号に＊印のないものが本発明の実施例であり、試料番号に＊印を付記したものは本発明の範囲外の比較例である。評価は上記実施例と同様である。

【0030】

一方、比較例 2 は、実施例 2 と同様のグリーンシート積層体 50 を用いているが、焼成工程を 800～900℃で、30 分間の保持を行ったものとした。

焼成後の多層セラミック基板を 4 分間の超音波洗浄した後に残留アルミナを目視にて比較した。

次に、Cu の K α 線を用いて X 線回折測定を行い、長石族の結晶化度を確認した。ここで、長石族の Ca 長石とアルミナのピーク強度比は、CaAl₂Si₂O₈（灰長石）の（004）面のピークと Al₂O₃（アルミナ）の（113）面のピークの強度比より求めた。その結果を目視による残留アルミナ量の比較と共に表 2 に示す。

【0031】

【表 2】

10

試料 No.	焼成温度(℃)	保持時間(h)	Ca 長石／アルミナピーク強度比 (%)	目視による残留アルミナ
8*	850	0.5	ピーク見られず	不良
9*	875	0.5	ピーク見られず	不良
10*	900	0.5	29	不良
11	925	0.5	50	良好

20

【0032】

以上の結果は、上記実施例の Sr 長石の場合と同様に実施例 2（試料番号 11）の基板上の残留アルミナは、比較例 2（試料番号 8、9、10）の場合よりも遥かに少なくなることが分かった。その理由は上記した理由と同様と考える。また、CaAl₂Si₂O₈ のピークにおいて Al₂O₃ のピーク強度の 50% 以上にあるものがアルミナ除去性に優れており、CaAl₂Si₂O₈ のピーク強度が Al₂O₃ のピーク強度の 50% 未満であるものはアルミナ残留量が多く不都合であることが分かった。

以上、本発明に係る多層セラミック基板の製造方法によると、拘束シートの除去性が格段に改良され、拘束層の除去に際して従来のように強度のブラスト処理を施す必要は無く、超音波洗浄を施すだけの簡単なブラスト処理で拘束シートを除去できる、あるいはブラスト処理を施すことなくアルミナを除去できる。

30

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明に係る多層セラミック基板の製造方法および多層セラミック基板によると、高性能で信頼性の高い電子機器、例えば携帯電話が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図 1】本発明に係る多層セラミック基板の製造方法の一実施例を示す工程図である。

40

【図 2】実施例 1 における本発明による多層セラミック基板と、比較例 1 の多層セラミック基板の X 線回折パターンを示した図である。

【図 3】（A）は実施例 1 における 5 分間の超音波洗浄後の本発明の多層セラミック基板、（B）は 5 分間の超音波洗浄後の比較例の多層セラミック基板の写真である。

【図 4】実施例 2 における本発明による多層セラミック基板と、比較例 2 の多層セラミック基板の X 線回折パターンを示した図である。

【符号の説明】

【0035】

1：セラミックスラリー

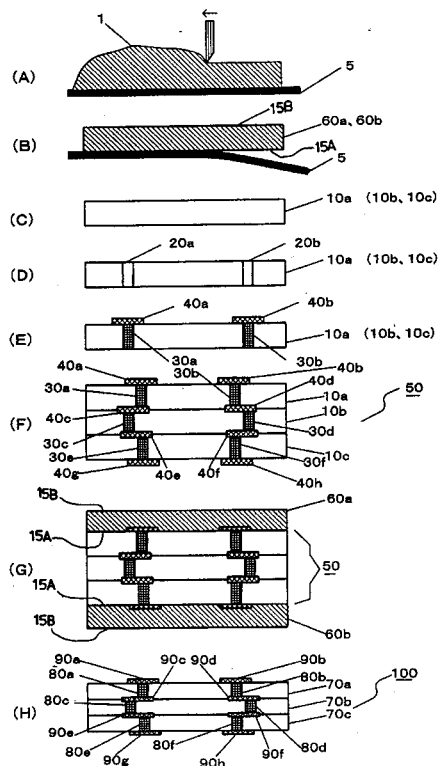
5：キャリアフィルム

50

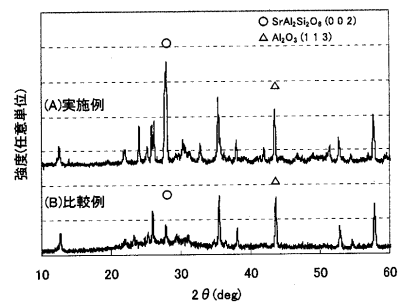
- 10a、10b、10c：グリーンシート
 15A：グリーンシートのキャリアフィルムとの接触面
 15B：グリーンシートの自由面
 20a・・・：ビアホール
 30a・・・：ビア導体（焼成前）
 40a・・・：導体パターン（焼成前）
 50：グリーンシート積層体
 60a、60b：拘束シート
 70a、70b、70c：セラミック層
 80a・・・：ビア導体（焼成後）
 90a・・・：導体パターン（焼成後）
 100：多層セラミック基板

10

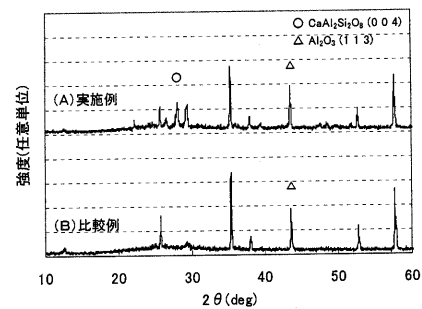
【図 1】



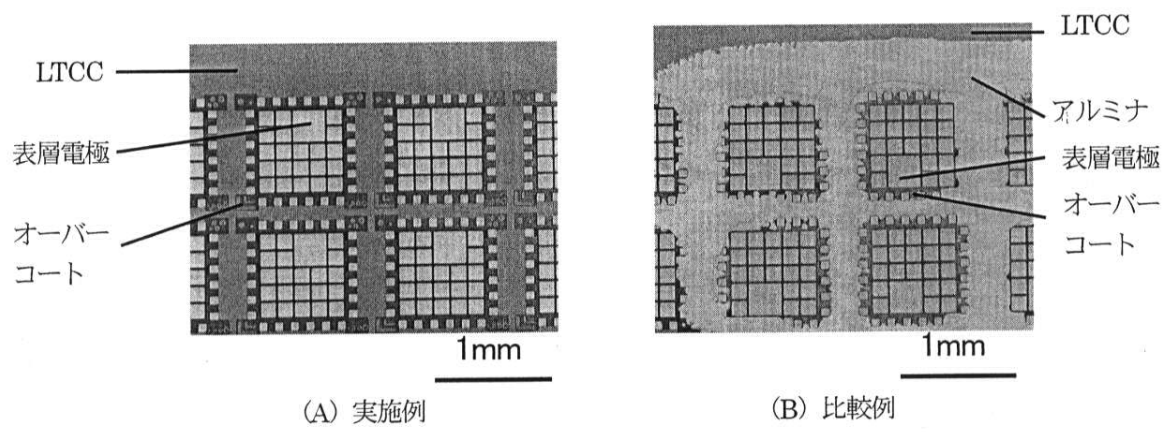
【図 2】



【図 4】



【図 3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-159038 (JP, A)
特開平10-218675 (JP, A)
特開2003-304064 (JP, A)
特開2001-342073 (JP, A)
特開2000-272960 (JP, A)
特開平05-102666 (JP, A)
特開2003-204168 (JP, A)
特開2002-084065 (JP, A)
特開平11-106252 (JP, A)
特開2002-016361 (JP, A)
特開2003-252678 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H05K 3/46