

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4538946号
(P4538946)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年7月2日(2010.7.2)

(51) Int.Cl.

F I

G03F 7/004 (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)G03F 7/004 501
H05K 3/46 H

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-362382 (P2000-362382)
 (22) 出願日 平成12年11月29日(2000.11.29)
 (65) 公開番号 特開2002-162735 (P2002-162735A)
 (43) 公開日 平成14年6月7日(2002.6.7)
 審査請求日 平成19年11月29日(2007.11.29)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 山浦 智也
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 正木 孝樹
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 大下 浩
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内

審査官 中村 博之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性セラミックス組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機粉末および平均粒子径0.003～0.08μmの無機微粒子、感光性有機成分を含有する感光性セラミック組成物であって、無機粉末が、ホウ珪酸ガラスであるガラス粉末Aを50～90重量%と、石英粉末および/またはアモルファスシリカ粉末を総量で10～50重量%の割合で含有することを特徴とする感光性セラミック組成物。

【請求項2】

無機粉末および平均粒子径0.003～0.08μmの無機微粒子、感光性有機成分を含有する感光性セラミック組成物であって、無機粉末が、酸化物換算表記でSiO₂:30～70重量%、Al₂O₃:5～40重量%、CaO:3～25重量%、B₂O₃:3～50重量%の組成範囲で、総量が85重量%以上となるガラス粉末Bを30～60重量%と、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、ムライト、コーディエライト、スピネル、フォステライト、アノーサイト、セルジアン、シリカおよび窒化アルミの群から選ばれた少なくとも1種類のセラミックス粉末70～40重量%との混合物であることを特徴とする感光性セラミック組成物。

【請求項3】

無機粉末および無機微粒子との配合量と感光性有機成分の配合量との比が6:4～9:1の範囲内であることを特徴とする請求項1または2記載の感光性セラミック組成物。

【請求項4】

無機粉末の配合量と無機微粒子の配合量との比が98:2～80:20であることを特徴

とする請求項 1 または 2 記載の感光性セラミックス組成物。

【請求項 5】

無機微粒子が、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、イットリア、セリアおよびマグネシアの群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の感光性セラミックス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性セラミックス組成物に関する。本発明の感光性セラミックス組成物は、高周波無線用セラミックス多層基板などの回路材料などに用いられる。

10

【0002】

【従来の技術】

携帯電話をはじめとする無線通信技術の普及が著しい。従来の携帯電話は 800 MHz ~ 1.5 GHz の準マイクロ波帯を用いたものであったが、情報量の増大に伴い、搬送周波数をより高周波であるマイクロ波帯からミリ波帯とした無線技術が提案され、実現される状況にある。こうした高周波無線回路は、移動体通信やネットワーク機器としての応用が期待されており、中でもブルトゥース (Bluetooth) や ITS (Intelligent Transport System, 高度交通情報システム) での利用によってますます重要な技術となりつつある。

【0003】

これらの高周波回路を実現するためには、そこで使用される基板材料も、使用波長帯、すなわち、1 ~ 100 GHz で優れた高周波伝送特性をもつ必要がある。優れた高周波伝送特性を実現するためには、低誘電率でかつ誘電損失が低いこと、加工精度が高いこと、寸法安定性がよいといった要件が必要であり、なかでもセラミックス基板が有望視されてきた。

20

【0004】

しかしながら、これまでのセラミックス基板材料は、寸法安定性に優れているものの、微細加工度が低かったため、特に高周波領域において十分な特性を得ることができなかった。このような微細加工精度の問題を改良する方法として、特開平 6 - 202323 号公報において、感光性セラミックス組成物から形成したグリーンシートを用いたフォトリソグラフィ技術によるビアホール形成方法が提案されている。しかしながら、感光性セラミックス組成物の感度や解像度が低いため高アスペクト比のもの、例えば 50 μm を越えるような厚みのシートに対し、100 μm 以下のビアホールを精度良く、かつ均一に形成できないという欠点があった。

30

【0005】

また、セラミックス基板材料を多層基板として使用する際には、セラミックスグリーンシートにビアホールを形成する工程、ビアホールに導体ペーストあるいは導電性金属粉末を充填する工程、セラミックスグリーンシート表面に電極や回路などの導体パターンを形成する工程、ビアホールおよび導体パターンが形成されたセラミックスグリーンシートを積層および圧着し、適当な基板サイズにカットした後、焼成する工程を経ることとなる。このとき、焼成工程によって通常 10 ~ 20 % 収縮するが、必ずしも均一には収縮しないため寸法精度の低下が生じており、歩留まりを下げる要因となっていた。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

寸法安定性に優れ、誘電正接の低いセラミックス基板材料の微細加工度を高めて、高周波領域において十分な特性を得ることができるようにするため、フォトリソグラフィ法を用いた高アスペクト比かつ高精細のビアホール形成が可能であると共に低温焼結が容易で、得られた基板の緻密性が高く強度も優れている感光性セラミックス組成物を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、無機粉末および平均粒子径 0.003 ~ 0.08 μm の無機微粒子

50

、感光性有機成分を含有する感光性セラミック組成物であって、無機粉末が、ガラス粉末Aを50～90重量%と、石英粉末および/またはアモルファスシリカ粉末の総量10～50重量%の割合で含有することを特徴とする感光性セラミック組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の感光性セラミックス組成物は、無機粉末および平均粒子径が0.003～0.08μmの無機微粒子ならびに感光性有機成分を含有するものであり、無機微粒子の含有により焼結性が向上するので低温焼成が可能となり、緻密な焼結体を得ることができる。また緻密な焼結体が得られるため、曲げや引っ張りなどの機械的強度が向上した高周波用基板を得ることができる。

10

【0009】

本発明で用いる無機微粒子は平均粒子径が0.003～0.08μmが好ましく、0.004～0.05μmがより好ましく、0.004～0.01μmがさらに好ましい。このような大きさの無機微粒子を用いることによって、低温焼成を可能にし、焼結性を高めて緻密で機械的強度の高い焼結体を得ることができるのであり、また、パターン形成に用いられる超高圧水銀灯などの光の波長350～420nmより微細であることから、露光時の光を散乱して露光特性に障害を与えることがない。

【0010】

本発明の感光性セラミックス組成物に好ましく用いられる無機微粒子は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、イットリア、セリアおよびマグネシアの群から選ばれた少なくとも1種である。特に好ましいのはシリカ、アルミナ、チタニアなどであるが、複数種の成分を混合して用いることもできる。

20

【0011】

本発明の組成物における無機粉末の配合量と無機微粉末の配合量との比は98：2～80：20の範囲内であることが好ましい。より好ましくは97：3～90：10である。無機微粉末が2重量%以下では焼結体の緻密性を向上される効果が十分に発揮されず、20重量%以上ではパターン形成性に悪影響がでる場合があるので好ましくない。

【0012】

また本発明の組成物で含有される無機粉末は焼成工程において焼結するものであり、本発明の目的とする基板形成では、1000以下、特に700～900の温度での焼成が好ましいので、いわゆる低温焼成無機粉末が好ましい。もちろん、これらの無機粉末が基板の電気的特性、強度、熱膨張係数などの基本物性を決めるものであるため、目的とする特性に応じて選択されるものである。

30

【0013】

本発明で用いられる無機粉末として有用な成分には4つの態様が挙げられる。

【0014】

第一の態様は、一般式 $RO - Al_2O_3 - SiO_2$ (Rはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す)で表されるアルミノケイ酸塩系化合物である。これに限定されるものではないが、アノーサイト($CaO - Al_2O_3 - 2SiO_2$)、セルジアン($BaO - Al_2O_3 - 2SiO_2$)などであり、低温焼結セラミックス材料として用いられる無機粉末である。

40

【0015】

第二の態様の無機粉末としては、ガラス粉末Aを50～90重量%と、石英粉末および/またはアモルファスシリカ粉末を総量で10～50重量%の割合からなるものが好ましい。ガラス粉末Aはホウ珪酸ガラスである。この時高純度シリカ(石英)は、ほう珪酸ガラスやコーディエライトと溶解しないことが好ましい。また、球状シリカがスラリーの充填性が上がり好ましい。

【0016】

本発明の無機粉末として有用な第三の態様は、ホウ珪酸ガラス粉末30～60重量%、石英粉末および/またはアモルファスシリカ粉末20～60重量%およびコーディエライ

50

ト、スピネル、フォルステライト、アノーサイトおよびセルジアン群から選ばれた少なくとも1種類のセラミックス粉末20～60重量%との混合物である。

【0017】

無機粉末の第四の態様は、酸化物換算表記で SiO_2 : 30～70重量%、 Al_2O_3 : 5～40重量%、 CaO : 3～25重量%、 B_2O_3 : 3～50重量%の組成範囲で、総量が85重量%以上となるガラス粉末Bを30～60重量%と、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、ムライト、コーディエライト、スピネル、フォルステライト、アノーサイト、セルジアン、シリカおよび窒化アルミの群から選ばれた少なくとも1種類のセラミックス粉末70～40重量%との混合物である。ガラス粉末Bの SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO および B_2O_3 などの成分は、ガラス粉末中で総量85重量%以上であることが好ましい。残りの15重量%以下は Na_2O 、 K_2O 、 BaO 、 PbO 、 Fe_2O_3 、Mn酸化物、Cr酸化物、NiO、Co酸化物などを含有することができる。ガラス粉末B30～60重量%と組み合わせられるセラミックス粉末70～40重量%はフィラー成分となる。ガラス粉末B中の SiO_2 は30～70重量%の範囲であることが好ましく、30重量%未満の場合は、ガラス層の強度や安定性が低下し、また誘電率や熱膨張係数が高くなり所望の値から外れやすい。また、70重量%より多くなると焼成基板の熱膨張係数が高くなり、1000以下の焼成が困難となる。 Al_2O_3 は5～40重量%の範囲で配合することが好ましい。5重量%未満ではガラス相中の強度が低下する上、1000以下の焼成が困難となる。40重量%を越えるとガラス組成をフリット化する温度が高くなりすぎる。 CaO は3～25重量%の範囲で配合するのが好ましい。3重量%より少なくなると所望の熱膨張係数が得られなくなり、また1000以下の焼成が困難となる。25重量%を越えると誘電率や熱膨張係数が大きくなり好ましくない。 B_2O_3 はガラスフリットを1300～1450付近の温度で溶解するため、および Al_2O_3 が多い場合でも誘電率、強度、熱膨張係数、焼結温度などの電気、機械および熱的特性を損なうことのないように焼成温度を800～900の範囲に制御するために配合することが望ましく、配合量として3～50重量%の範囲が好ましい。

【0018】

フィラー成分としてセラミックス粉末は、基板の機械的強度の向上や熱膨張係数を制御するのに有効であり、特に、アルミナ、ジルコニア、ムライト、コーディエライト、アノーサイトはその効果が優れている。これらのセラミックス粉末の割合が70重量%を越えると焼結しにくくなり、また40重量%未満では、熱膨張係数の制御や低誘電率の基板が得られにくくなる。従って、セラミックス粉末の混合量をこの範囲にすることにより、焼成温度を800～900とし、強度、誘電率、熱膨張係数、焼結密度、体積固有抵抗、収縮率を所望の特性とすることができる。

【0019】

これらの4つの態様で用いられる無機粉末の屈折率は組成の配合比で制御することが可能であり、配合する感光性有機成分の平均屈折率との整合をとるように配慮することが好ましい。場合によっては、感光性有機成分の屈折率を高める手段を用いることもあり、その場合には、硫黄原子、臭素原子、沃素原子、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環、カルバゾール環の群から選ばれた基を有する化合物を20重量%以上含有させるなどの方法を適用することができる。

【0020】

さらに、これら4つの態様で用いられる無機粉末の粒子径および比表面積は、作製しようとするグリーンシートの厚みや焼成収縮率を考慮して選ばれるが、平均粒子径が1～5 μm 、10重量%粒子径が0.4～2 μm 、90重量%粒子径が4～15 μm 、最大粒子径が30 μm 以下、比表面積1.5～4 m^2/g を有するものが適している。粉末の形状は粒状または球状であるものを用いることによって高アスペクト比で高精細のピアホールの形成が可能であるので、球形率80個数%以上の無機粉末を用いることが好ましい。このような粒径およびその分布を有する無機粉末を用いることにより、粉末の充填性が向上し、グリーンシート中の粉末比率を増加させても気泡を巻き込むことが少なくなり、余分な

10

20

30

40

50

光散乱が少ないため、パターン形成性を高めることになる。無機粉末の粒度が上記範囲より小さいと比表面積が増えるため、粉末の凝集性が上がり、有機成分内への分散性が低下し、気泡を巻き込み易くなる。そのため、光散乱が増え、パターン形成性が低下する。逆に上記範囲より大きい場合には、粉末のかさ密度が下がるため充填性が低下し、感光性有機成分の量が不足し、気泡を巻き込みやすくなり、やはり光散乱を起こしやすくなる。さらに、無機粉末の粒度は上記範囲にあると、粉末充填比率が高いので焼成収縮率が低くなり、焼成時にビアホール形状が崩れにくい。

【0021】

本発明の無機粉末は、Cu、Ag、Auなどを配線導体として多層化が可能な600～900での焼成が可能であるとともに、GaAsなどのチップ部品やプリント基板の熱膨張係数と近似した熱膨張係数を有し、高周波領域においても低誘電率でかつ誘電損失が低い基板を与えるものであることが好ましい。

10

【0022】

本発明で用いる感光性有機成分は、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を含有することが好ましい。側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、パターン露光した後の現像工程でアルカリ水溶液での現像を可能にすると共に、アクリル系重合体は焼成工程での熱分解が比較的低温でスムーズに進行する点において優れている。また、本発明の組成物の種々の特性をコントロールするためポリマーの物性を改良するのに共重合体を用いることが好ましい。感光性有機成分には、さらに光反応性化合物および光重合開始剤が加えられる。必要に応じて、バインダーポリマー、増感剤、紫外線吸収剤、分散剤、界面活性剤、有機染料、可塑剤、増粘剤、酸化防止剤、ゲル化防止剤などの添加剤成分を加えることができる。

20

【0023】

側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸またはこれらの酸無水物などのカルボキシル基含有不飽和モノマーおよびメタクリル酸エステル類、アクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチルアクリレートなどのモノマーを選択し、適当なラジカル重合開始剤を用いて共重合することにより得られるが、これに限定されるものではない。不飽和基を有する他の重合性モノマーを共重合成分として加えることも可能である。

【0024】

側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体の酸価は、50～140であることが好ましい。より好ましい酸価は、80～120である。酸価を140以下とすることで、現像許容幅を広くすることができ、酸価を50以上とすることで、未露光部の現像液に対する溶解性が低下することがなく、従って現像液を濃くする必要がなく露光部の剥がれを防ぎ、高精細なパターンを得ることができる。

30

【0025】

さらに、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体が、側鎖にエチレン性不飽和基を有することも好ましく、該エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などがあげられる。このようなエチレン性不飽和基側鎖をポリマーに付加させる方法は、ポリマー中の活性水素含有基であるメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させる。グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、イソクロトン酸グリシジルなどがある。イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、(メタ)アクリロイルエチルイソシアネートなどがある。また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して0.05～0.95モル当量付加させることが好ましい。活性水素

40

50

含有基がメルカプト基、アミノ基、水酸基の場合にはその全量を側鎖基の導入に利用することもできるが、カルボキシル基の場合には、ポリマーの酸価が好ましい範囲に保持される範囲で付加することが好ましい。

【0026】

感光性有機成分には光反応性化合物が含有され、これらの光反応性化合物の光反応による架橋反応や重合反応が機能的な役割をする。このような役割をする光反応性化合物としては、活性な炭素-炭素二重結合を有する化合物で、官能基としてビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基などを有する単官能および多官能化合物から選んだ少なくとも1種が用いられる。なお、光反応性化合物は無機微粉末の混合・分散性に影響を与えることもあるので、特性に応じて適宜選択される。光反応性化合物は一種に限定されるものではなく複数種を混合して用いることも可能であり、その際には無機粉末の安定分散性を保持することと共に、本発明の組成物から形成されるグリーンシートの形状安定性やパターン形成性にも留意して選択することが好ましい。これに限定されるものではないが、エチレン性不飽和基を有するアミン化合物やウレタン結合を有するアクリロイルまたはメタクリロイル誘導体などを用いることが好ましい。

10

【0027】

不飽和基を有する光反応性化合物類には、一般的に活性光線のエネルギーを吸収する能力はないので、光反応を開始するためには、光重合開始剤を加えることが好ましい。場合によっては光重合開始剤の効果を補助するために増感剤を用いることがある。このような光重合開始剤には1分子系直接開裂型、イオン対間電子移動型、水素引き抜き型、2分子複

20

【0028】

本発明の感光性セラミックス組成物は、スラリーあるいはペーストと称せられる状態を経てグリーンシートもしくは塗布膜として形成され、組成物の有する感光性の機能を活用して高精細な加工（ビアホール形成など）を施した後、無収縮焼成し基板材料などとしてそれぞれの用途に提供される。またグリーンシートは多層セラミックス基板の作製に用いられるシート状物で、このシート上に導電ペーストと絶縁ペーストを交互に印刷積層して多層化、一回で焼成を完了するグリーンシート印刷法や、導体を印刷して熱圧着後、焼成して多層化するグリーンシート積層法に用いられるものである。塗布膜は基板などの機能性材料の上に塗布形成された膜を示す。

30

【0029】

前記のようにスラリーあるいはペーストからグリーンシートや塗布膜が形成されるが、この工程においてスラリーあるいはペーストに含まれる溶媒などの揮発性成分は揮発乾燥される。この工程を経て得られたグリーンシートあるいは塗布膜の状態になった感光性セラミックス組成物は、有機感光性成分が形成している連続媒体中に、無機粉末と無機微粒子が分散した形態を有しているものとなっている。また本発明の感光性セラミックス組成物に、フォトリソグラフィ技術でビアホール形成などのパターン形成を行う場合には、組成物が有しているそれぞれの成分の屈折率が近似し整合していることが好ましい要件となる。

40

【0030】

感光性セラミックス組成物から形成されたグリーンシートの焼成を行う場合、グリーンシートの上面および下面に難焼結性のセラミックスシートを積層して焼成してもよい。それによって、厚み方向のみ収縮させ、X-Y平面にはほぼ無収縮となるようにできるが、X-Y平面方向の焼成収縮率が1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下である。

50

【0031】

難焼結性のセラミックスとは、基板焼結温度では焼結しないセラミックス粉末で、アモルファスシリカ、石英、アルミナ、マグネシア、ヘマタイト、チタン酸バリウムおよび窒化硼素などから選択して用いることができる。これらの材料から得られるシートは、ダミー用グリーンシートまたは拘束シートなどと称せられる。このシートには、しばしば酸化鉛、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムなどの酸化剤やガラス・セラミックスグリーンシートとの密着性改良材となる酸化物粉末が1～5重量%添加されることが好ましい。このような難焼結性のセラミックスシートの例としては、アルミナ粉末にポリビニルブチラール、ジオクチルフタレート、適当な酸化物、有機溶媒などを加えて、ドクターブレード法によってシート状に形成したものをあげることができる。

10

【0032】

グリーンシートの上下の面に拘束シートを配置した状態での焼成工程によりX-Y平面方向の収縮は制限されるが、組成物の成分や配合組成、焼成時の諸条件により不可避の収縮が存在するので、収縮率を1%以下に抑制できるならば、ほぼ無収縮を達成したものと考えることができるが、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下に抑制することが好ましい。このような条件は塗布膜にも適用することが可能であり、塗布膜の場合には、膜の上面に拘束シートを配した状態で実施することができる。

【0033】

感光性セラミックス組成物中の無機成分である無機粉末および無機微粉末との配合量と感光性有機成分の配合量との比は6:4～9:1の範囲内であることが好ましい。すなわち、感光性有機成分の配合量は10～40重量%、さらには15～35重量%であることが好ましい。感光性有機成分が10重量%より小さいと可撓性が低下し、40重量%より大きいと、組成物中の無機成分の間隙を埋め尽くしてしまい通気性が損なわれてしまうので、これらの特性の両立を維持するためには上記の範囲内とすることが好ましい。

20

【0034】

本発明の感光性セラミックス組成物は次のようにして調製することができる。まず感光性有機成分である側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物および光重合開始剤に、必要に応じて溶媒や各種添加剤を混合した後、濾過し、有機ビヒクルを作製する。これに、必要に応じて前処理された無機粉末と無機微粒子からなる無機成分を添加し、ボールミルなどの混練機で均質に混合・分散して感光性セラミックス組成物のスラリーまたはペーストを作製する。このスラリーまたはペーストの粘度は無機粉末と有機成分の配合比、有機溶媒の量、可塑剤その他の添加剤の添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は1～5Pa・sが好ましい。スラリーもしくはペーストを構成する際に用いる溶媒は、感光性有機成分を溶解し得るものであればよい。例えば、メチルセルソルブ、エチルセルソプル、ブチルセルソプル、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、 γ -ブチロラクトン、トルエン、トリクロロエチレン、メチルイソブチルケトン、イソフォロンなどや、これらのうち1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

30

40

【0035】

得られたペーストをドクターブレード法、押し出し成形法などの一般的な方法でポリエステルなどのフィルム上に厚さ0.05～0.5mmに連続的に成形し、溶媒を乾燥除去することにより、感光性セラミックス組成物であるグリーンシートが得られる。ピアホールは、この感光性セラミックス組成物であるグリーンシートに対して、ピアホール形成用パターンを有するフォトマスクを通したパターン露光を行い、アルカリ水溶液で現像することによって形成される。露光に用いる光源は超高压水銀灯が最も好ましいが、必ずしもこれに限定されるものではない。露光条件はグリーンシートの厚みによって異なり、5～1000mW/cm²の出力の超高压水銀灯を用いて5秒～30分間露光を行う。なおピアホール形成と同じ手法でシート積層時のアライメント用ガイド孔を形成しておくことができ

50

る。

【0036】

本発明の感光性セラミックス組成物の感光性有機成分には、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体が含有されているので、アルカリ水溶液で現像することができる。アルカリ水溶液としては、ナトリウムやカリウムなどの金属アルカリ水溶液が使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリとしては、一般的なアミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどがあげられる。アルカリ水溶液の濃度は通常0.05～1重量%、より好ましくは0.1～0.5重量%である。アルカリ濃度が低すぎれば可溶物が完全に除去されず、アルカリ濃度が高すぎれば、露光部のパターンを剥離させたり、侵食したりするおそれがある。現像時の温度は、20～50で行うことが工程管理上好ましい。現像方法としては、一般的な浸漬法、スプレー法が用いられる。また、超音波を併用して現像時間の短縮や現像ムラの減少化を図る方法もある。

10

【0037】

このようにして、焼成前の厚みが10～500 μm 、最密なビアホールパターン部分がビアホール直径20～200 μm 、ビアホールピッチ30～250 μm のシートを作製することができる。

【0038】

次に必要な枚数の配線パターンの形成されたシートをガイド孔を用いて積み重ね、80～150の温度で5～25MPaの圧力で接着し、多層シートを作製する。このグリーンシート積層体の両面に、このグリーンシートの焼結温度では実質的に焼結収縮を示さない無機組成物（例：アルミナやジルコニア）を主成分とする拘束シートを積層配置し、作製したグリーンシート多層体を焼成処理し、その後、この拘束シートを取り除く無収縮焼成を行って目的とする多層基板を作製することができる。焼成は焼成炉において行う。焼成雰囲気や温度は感光性セラミックス組成物中の無機粉末や有機成分の種類によって異なるが、空气中、窒素雰囲気中、または水素還元雰囲気中で焼成する。本発明の感光性セラミックス組成物の焼成は700～950の温度で行う。このようにして得られたセラミックス多層基板は高周波回路用基板として用いられる。

20

【0039】

【実施例】

以下に、本発明を実施例を用いて具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

感光性セラミックス組成物を構成する成分の説明。

A．無機成分（＝無機粉末＋無機微粒子）

無機成分1：結晶化ガラスBaO-SiO₂-Al₂O₃-CaO-B₂O₃系材料粉末96重量%と平均粒子径0.005 μm のシリカ微粒子4重量%の混合物

無機成分2：ホウ珪酸ガラス（SiO₂：44重量%、Al₂O₃：29重量%、MgO：11重量%、ZnO：7重量%、B₂O₃：9重量%）粉末65重量%とシリカ粉末30重量%および平均粒子径0.01 μm のアルミナ微粒子5重量%の混合物

40

無機成分3：ホウ珪酸ガラス（組成は成分2と同じ）粉末50重量%と平均粒子径2 μm の球状アモルファスシリカ粉末45重量%および平均粒子径0.006 μm のジルコニア微粒子5重量%の混合物

無機成分4：石英粉末40重量%、コーディエライト粉末20重量%、ホウ珪酸ガラス（組成は成分2と同じ）粉末35重量%および平均粒子径0.005 μm のシリカ微粉末5重量%の混合物

無機成分5：アモルファスシリカ粉末22重量%、アルミナ・マグネシアスピネル粉末23重量%、ほう珪酸ガラス粉末45重量%と平均粒子径0.01 μm のシリカ微粒子10重量%との混合物

無機成分6：組成がAl₂O₃：34.5重量%、SiO₂：38.2重量%、B₂O₃：9

50

、2重量%、BaO：5.1重量%、MgO：4.8重量%、CaO：4.4重量%、TiO₂：2.1重量%であるガラス粉末48重量%、アルミナ粉末45重量%と平均粒子径0.008 μmのシリカ微粒子7重量%との混合物。このとき用いたガラス粉末の特性：屈折率1.584、球形率80個数%、平均粒子径2.5 μm、最大粒子径13.1 μm、比表面積2.41 m²/g、ガラス転移点652、荷重軟化点746。

【0040】

B．感光性有機成分

ポリマー1：メタクリル酸(MAA)40重量%、メチルメタクリレート(MMA)30重量%およびスチレン(St)30重量%からなる共重合体のカルボキシル基に対して0.4当量のグリシジルメタクリレート(GMA)を付加反応させた重量平均分子量43,000、酸価95を有するポリマー

10

ポリマー2：サイクロマーP(ダイセル化学工業(株)製、ACA250)、重量平均分子量10,000、酸価75を有するポリマー

ポリマー3：MMA/MAA、重量平均分子量28,000、酸価110を有するポリマー

ポリマー4：i-BMA/MAA、重量平均分子量28,000、酸価100を有するポリマー

光反応性化合物1：ビス(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)イソプロピルアミン(GMPA)

光反応性化合物2：TN-1(根上工業(株)製、ウレタンプレポリマー、分子量約12,000)

20

光反応性化合物3：ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド(住友精化(株)製：高屈折率モノマーMPsMA)

光重合開始剤1：IC-369(チバ・ガイギー社製、Irgacure-369)

光重合開始剤2：ルシラン-TPO(BASF社製)

溶媒1：メチルエチルケトンとn-ブチルアルコールの9：1混合溶媒

溶媒2：-ブチロラクトン。

【0041】

C．有機ビヒクルの作製

溶媒およびポリマーを混合し、撹拌しながら60に加熱し、すべてのポリマーを溶解させた。溶液を室温まで冷却し、光反応性化合物、光重合開始剤を加えて溶解させた。その溶液を真空脱泡した後、250メッシュのフィルターで濾過し、有機ビヒクルを作製した。ポリマー10重量部、光反応性化合物(複数種を用いる場合は均等割り)10重量部、光開始剤3.5重量部の配合比とした。

30

【0042】

D．スラリーまたはペースト調製

上記の有機ビヒクルに無機成分を混合し、ボールミルで20時間湿式混合し、スラリーまたはペーストとした。有機ビヒクル中のポリマーと光反応性化合物とを合わせた20重量部に対して無機成分の量は80重量部とした。

【0043】

40

E．グリーンシートの作製

成形は紫外線を遮断した室内でポリエステルのキャリアフィルムとブレードとの間隔を0.1~0.8mmとし、成形速度0.2m/minでドクターブレード法によって行った。シートの厚みは100または150 μmであった。

【0044】

F．ピアホールの形成

グリーンシートを100mm角に切断した後、温度80で1時間乾燥し、溶媒を蒸発させた。ピア径30~60 μm、ピアホールピッチ500 μmのクロムマスクを用いて、シートの上から15~25 mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いてシートとマスクの間を密着条件下で、パターン露光した。次に、25に保持したモノエタノールアミンの

50

0.5%水溶液により現像し、その後、スプレーを用いてビアホールを水洗浄した。

【0045】

G. 焼成時に用いる拘束シートの作製

アルミナ粉末またはジルコニア粉末またはマグネシア粉末にポリビニルブチラール、ジオクチルフタレート、有機溶媒などを加えて、ドクターブレード法によってシート状に形成したものをを用いた。

【0046】

H. 多層基板の作製

本発明の感光性セラミックス組成物からなるグリーンシートを5枚積層し、上下に無収縮焼成のための拘束シートを配置し、80℃でプレス圧力150 kg/cm²にて熱圧着した。得られた多層体を空气中で、900℃の温度で30分間焼成して、多層基板を作製した。焼成収縮率は、X-Y面方向で測定した。

【0047】

実施例1

無機粉末と無機微粒子とからなる無機成分2を用い、感光性有機成分としては、ポリマー2、光反応性化合物1、光重合開始剤1を配合し、溶媒1を用いたスラリーから厚み50μmのグリーンシートを得た。マスク上のビア径22μmのビアホールを形成した後、アルミナシートを拘束シートに用いて900℃、30分焼成して得られた多層基板でのビアホール径は25μmで、断面は矩形形状であった。焼成収縮率は0.3%であった。得られた多層基板は顕微鏡組織観察の結果から緻密で高強度であった。アスペクト比は約2であった。

【0048】

実施例2～4および参考例1～2

表1にあるような各成分を用いて行った。またその結果を表1に示した。いずれの多層基板も緻密で高強度であった。

【0049】

【表1】

	無機成分	有機成分(番号は種類を示す)				結果				
		ポリマー	光反応性化合物	光重合開始剤	溶媒	シート厚み(μm)	マスク径(μm)	ビア径(焼成後)	アスペクト比	焼成収縮率
実施例1	2	2	1	1	1	50	22	25μm	2	0.3%
実施例2	3	2	1,2	1	1	120	55	60μm	2	0.1%
参考例1	4	3	1	1	1	150	46	50μm	3	0.3%
参考例2	5	3	3	2	1	150	95	100μm	1.5	0.2%
実施例3	6	4	3	2	1	100	95	100μm	1	0.3%
実施例4	2	1	1,2	1	2	40	18	20μm	2	0.1%

【0050】

比較例1

無機成分として無機微粒子を用いず、無機粉末としてアモルファスシリカ粉末25重量%、アルミナ粉末25重量%、ほう珪酸ガラス50重量%を用いて実施例4と同様にして多層基板を形成した。得られた基板の焼成収縮率は2%であり、基板の緻密性および強度は十分でなかった。

【0051】

比較例2

無機粉末と無機微粒子とからなる無機成分1から、無機微粒子であるシリカ微粒子を除いたものをを用い、感光性有機成分としては、ポリマー1、光反応性化合物1、光重合開始剤1を配合し、溶媒1を用いたスラリーから厚み120μmのグリーンシートを得た。マスク上のビア径46μmのビアホールを形成した後、アルミナシートを拘束シートに用いて900℃、30分焼成して得られた多層基板の焼成収縮率は3%であり、基板の緻密性および強度は十分でなかった。

【0052】

【発明の効果】

本発明の無機粉末、無機微粒子および感光性有機成分からなる感光性セラミックス組成物を用いることによりビアホールの微細加工が可能であると共に、無機微粒子成分の効果に

よって低温焼成により、緻密で高強度の多層基板材料を得ることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-075502(JP,A)
特開平10-265270(JP,A)
特開平05-311097(JP,A)
特開平11-185601(JP,A)
特開2000-119373(JP,A)
特開2000-276945(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00-7/42