

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5217069号

(P5217069)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 4 B 35/14 (2006.01)

C O 4 B 35/14

C O 4 B 35/16 (2006.01)

C O 4 B 35/16 Z

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 1

H O 5 K 1/03 (2006.01)

H O 5 K 1/03 6 I O D

H O 5 K 3/46 (2006.01)

H O 5 K 3/46 H

請求項の数 5 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-252542 (P2001-252542)

(22) 出願日 平成13年8月23日(2001.8.23)

(65) 公開番号 特開2003-55036 (P2003-55036A)

(43) 公開日 平成15年2月26日(2003.2.26)

審査請求日 平成20年8月11日(2008.8.11)

(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

審査官 武石 卓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性セラミックス組成物及びセラミックス基板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも中空構造を有する平均粒子径が1～5 μmの無機粒子を含んだ無機材料、および感光性有機成分を含有し、該中空構造を有する平均粒子径が1～5 μmの無機粒子が、酸化物表記でSiO₂を50重量%以上含むものであり、該中空構造を有する平均粒子径が1～5 μmの無機粒子の空隙率が50～95体積%であり、該感光性有機成分が、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を含有するものであり、該無機材料のうち、該中空構造を有する平均粒子径が1～5 μmの無機粒子以外の無機素材が(a) R_xO-Al₂O₃-SiO₂系材料(Rはアルカリ金属(x=2)またはアルカリ土類金属(x=1)を表す)、

(b) ガラス粉末50～90重量%および、石英粉末および/またはアモルファスシリカ粉末10～50重量%の割合でなるものである材料、

(c) 酸化物換算表記でSiO₂:50～90重量%、ZnO:3～40重量%、B₂O₃:1～20重量%、およびアルカリ金属酸化物:3～10重量%の割合でなるものである材料、

(d) 酸化物換算表記で、SiO₂:45～55重量%、Al₂O₃:3～10重量%、MgO:13～24重量%、およびCaO:20～30重量%の割合でなるものであるガラス粉末A、

(e) 該ガラス粉末A50～96重量%、およびクォーツ粉末および/またはアモルファスシリカ粉末5～50重量%の割合でなるものである材料、

10

20

(f) SiO_2 : 40 ~ 55 重量%、 Al_2O_3 : 10 ~ 35 重量%、 MgO : 4 ~ 24 重量%、 ZnO : 2 ~ 20 重量%、および B_2O_3 : 5 ~ 20 重量%の割合でなるものであるガラス粉末B、

(g) 該ガラス粉末B 30 ~ 95 重量%と ZnO : 0 ~ 30 重量%、 SiO_2 : 5 ~ 55 重量%、および B_2O_3 : 0 ~ 10 重量%の割合でなるものである混合物、

又は、

(h) 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%、および B_2O_3 : 3 ~ 50 重量%の組成範囲である組成物を、85 重量%以上有してなるものであるガラス粉末C 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

の少なくともいずれかが含まれているものであることを特徴とする感光性セラミックス組成物。

【請求項2】

該中空構造を有する平均粒子径が1 ~ 5 μm の無機粒子が球状である請求項1に記載の感光性セラミックス組成物。

【請求項3】

該無機材料のうち、該中空構造を有する平均粒子径が1 ~ 5 μm の無機粒子が2 ~ 40 重量%であり、それ以外の無機素材が60 ~ 98 重量%である請求項1 ~ 2のいずれかに記載の感光性セラミックス組成物。

【請求項4】

該無機素材は、無機粉末である請求項1 ~ 3のいずれかに記載の感光性セラミックス組成物。

【請求項5】

請求項1 ~ 4のいずれかに記載の感光性セラミックス組成物により製造されたセラミックス基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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、高周波無線用積層基板などの回路材料などに用いられる。

【背景技術】

【0002】

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、使用周波数帯、すなわち、数 ~ 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、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る。これらの要件を備えている材料としては、従来アルミナを中心とするセラミックス基板が使用されてきた。セラミックス基板は寸法安定性に優れ、誘電正接 ($\tan \delta$) が低いことから、高周波帯で使用するセラミックス多層基板モジュールや部品に使用されている。しかしながら、一方で、小型化するためにピアホールなどの微細加工を行うことが難しく、パンチングやドリルによる切削加工といった方法では、せいぜい直径80 μm 程度の加工しかできなかった。前述したように、セラミックス材料

10

20

30

40

50

は、例えばアルミナの場合、誘電率は10前後、誘電正接は0.0003程度であり、加工精度が粗いと実装密度が低下するだけでなく、高誘電率区間を長距離伝送することとなる。そのため、誘電損失が上昇し、寸法安定性が高いにもかかわらず、十分な特性を出すことができなくなるという問題があった。特に、マイクロ波以上の領域の高周波回路では、その効果が顕著になる。

【0004】

すなわち、これまでのセラミックス基板材料は誘電正接が低く、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1-183456号公報、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。

【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、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。このような収縮率のバラツキは、特開平5-102666号公報に示されるように、セラミックス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グリーンシートを積層し、焼成すること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にする事で低減できることが提案されている。

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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なるため、低誘電率でありなおかつ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な感光性セラミックス組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、少なくとも中空構造を有する平均粒子径が1~5 μm の無機粒子を含んだ無機材料、および感光性有機成分を含有し、該中空構造を有する平均粒子径が1~5 μm の無機粒子が、酸化物表記で SiO_2 を50重量%以上含むものであり、該中空構造を有する平均粒子径が1~5 μm の無機粒子の空隙率が50~95体積%であり、該感光性有機成分が、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を含有するものであり、該無機材料のうち、該中空構造を有する平均粒子径が1~5 μm の無機粒子以外の無機素材が(a) $\text{R}_x\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系材料(Rはアルカリ金属($x=2$)またはアルカリ土類金属($x=1$)を表す)、

(b) ガラス粉末50~90重量%および、石英粉末および/またはアモルファスシリカ粉末10~50重量%の割合でなるものである材料、

(c) 酸化物換算表記で SiO_2 :50~90重量%、 ZnO :3~40重量%、 B_2O_3 :1~20重量%、およびアルカリ金属酸化物:3~10重量%の割合でなるものである材料、

(d) 酸化物換算表記で、 SiO_2 :45~55重量%、 Al_2O_3 :3~10重量%、 MgO :13~24重量%、および CaO :20~30重量%の割合でなるものであるガ

10

20

30

40

50

ラス粉末 A、

(e) 該ガラス粉末 A 50 ~ 96 重量%、およびクォーツ粉末および / またはアモルファスシリカ粉末 5 ~ 50 重量%の割合でなるものである材料、

(f) SiO_2 : 40 ~ 55 重量%、 Al_2O_3 : 10 ~ 35 重量%、 MgO : 4 ~ 24 重量%、 ZnO : 2 ~ 20 重量%、および B_2O_3 : 5 ~ 20 重量%の割合でなるものであるガラス粉末 B、

(g) 該ガラス粉末 B 30 ~ 95 重量%と ZnO : 0 ~ 30 重量%、 SiO_2 : 5 ~ 55 重量%、および B_2O_3 : 0 ~ 10 重量%の割合でなるものである混合物、

又は、

(h) 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%、および B_2O_3 : 3 ~ 50 重量%の組成範囲である組成物を、85 重量%以上有してなるものであるガラス粉末 C 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

の少なくともいずれかが含まれているものであることを特徴とする感光性セラミックス組成物である。

【0008】

又は、中空構造を有する平均粒子径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の無機粒子を含んだ無機材料、および感光性有機成分を含有することを特徴とする感光性セラミックス組成物により製造されたセラミックス基板である。

【0009】

又は、平均径が $0.3 \sim 1.8 \mu\text{m}$ である中空構造を有することを特徴とするセラミックス基板である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、少なくとも中空構造を有する無機粒子を含んだ無機材料、および感光性有機成分を含有する感光性セラミックス組成物を使用することによって、焼結後の誘電率を低くし、かつ低誘電正接性を保持あるいは低下させること、さらに、フォトリソグラフィ工程を使うことによって微細加工性を与え、高周波数回路において必要となる高速信号伝送特性を高めることができるようにしたことを特徴とする。

【0011】

本発明の感光性セラミックス組成物は中空構造を有する無機粒子を含んだ無機材料、および感光性有機成分を必須成分とする。

【0012】

まず、本発明の感光性セラミックス組成物の中空構造を有する無機粒子を含んだ無機材料について説明する。

【0013】

本発明の感光性セラミックス組成物は、主に、これを焼成して中空構造を有するセラミックス基板が得られることに発明の効果を奏するものである。従って、本発明の感光性セラミックス組成物は、中空構造が実質上保持可能な臨界温度である中空保持臨界温度よりも 200 以上低温である温度域において、焼成可能温度を有することが好ましい（より好ましくは 300 以上、更に好ましくは 400 以上）。なお、焼成可能温度は融点などのようにピンポイントではなく、有る程度の幅を持つ温度帯であることが一般的である。そして、前記温度帯のうち少なくとも 1 つの温度について、前記中空保持臨界温度との前記関係を有していればよい。

【0014】

中空保持臨界温度とは、前記中空構造を有する無機粒子が軟化せず、中空構造を保持可能な温度において最高の温度であることを指す。中空保持臨界温度は例えば、以下の方法

10

20

30

40

50

等により測定される。すなわち、中空構造を有する無機粒子乃至はそれを含んだ無機材料の混合物を一定質量取り出し、真比重計で密度を測定する、その後、該無機粒子を加熱したのち、再び密度の測定を行う。この際、中空構造が保持されていれば、加熱前後での密度変化は測定されないが、中空空間の減少などが起こると密度変化が生じる。密度変化する加熱温度を臨界温度として定義することができる。この時、透過電子顕微鏡による粒子構造の観察を加えることによって構造変化を評価・確認することができる。より具体的には、無機材料の全体積に対する、該中空構造を有する無機粒子の全中空構造の体積の比率である無機材料空隙率が50体積%未満になる最低の温度を持ってして中空保持臨界温度と定義することが最も実用的ではある。

【0015】

焼成可能とは、特に限定されるものではないが、例えば、以下の評価条件を満たせばよい。まず、対象組成物を成形し、成形体を加熱処理をして焼成を行う。そして、上記の工程を経た試料が、実質上一体のものとなり、持ち上げても（長軸の端部を把持して、前記端部を上にして、長軸を鉛直方向にして持ち上げる）崩れない条件を満たすことである。なお、前記実質上一体のものとなっているとは、通常概念の通りであり、なんら限定されないが、おおよその目安を示せば、処理後得られた固形物重量の少なくとも90重量%以上が一体となっていればよい。

【0016】

なお、前記の焼成工程における最も適切な焼成条件は材料により大きく異なり、一概にはいえないが、例えば、以下の条件範囲内で最も良好な条件を選択すればよい。即ち、対象組成物を一軸加圧、等方加圧、爆縮衝撃成形法等の乾式成形法もしくは、泥漿鑄込法、塑性成形法、射出成形法等の湿式成形法などの成形法を用いて成形する。次に、成形体に外的な力を加えず、1～10時間加熱処理を行う方法（常圧焼結法）や、成形体を加圧しながら、1～10時間過熱処理を行う方法（加圧焼結法）などの加熱方法を用いて焼成を行う。この際の工程条件は、対象組成物により大きくことなるが、おおよその加熱温度の範囲は、400～2000、圧力は常圧～10GPaの範囲、また雰囲気ガスとして、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスや酸素などの反応性ガスを単独で使用、もしくは混合して使用することができる。

【0017】

焼成可能温度は、前記の通り焼成可能ならばなんら限定されるものではない。なお、かかる焼成可能温度に代えて、焼成可能温度において最も温度の低い焼成可能温度である焼成可能最低温度を用いて、定義しても良く、その場合、本発明の感光性セラミックス組成物は、中空構造が実質上保持可能な臨界温度である中空保持臨界温度が、焼成可能最低温度よりも200以上高いことが好ましい（より好ましくは300以上、更に好ましくは400以上）。

【0018】

次に、中空構造を有する無機粒子について説明する。

【0019】

本発明における中空構造とは、粒子中に形成されたものであり、粒子主要構成物質が実質上存在しない中空部分であり、その内部は空気乃至はその他の気体が満たされていて、圧力は空気圧と同じであってもよいし、それより高くとも低くてもよい。あるいは真空であっても良い。そして、粒子外部の空間とは実質上導通する開口部や通路を有しないものである。仮に前記の通路があったとしても、その通路内径が3nm以下ならば無視できる。

【0020】

該無機材料の全体積に対する、該中空構造を有する無機粒子の全中空構造の体積の比率である無機材料空隙率は、好ましくは50～90体積%（より好ましくは50～77体積%、更に好ましくは55～75体積%）である。前記数値範囲の下限値を下回ると中空領域が少なく、低誘電率化の効果が少なく、一方、前記上限値を上回ると、焼結時に中空構造を有する無機粒子が脆くなり粉碎して好ましくない場合がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

また、中空構造を有する無機粒子の空隙率（中空構造を有する無機粒子の中空構造の体積 / 中空構造を有する無機粒子の中空構造も含んだ粒子全体の体積）が、50～95体積％であることが好ましい（より好ましくは60～85体積％、更に好ましくは65～75体積％）。50体積％よりも少ないと中空領域が少なく、低誘電率化の効果が少なく、一方95体積％以上の空隙率では、焼結時に中空構造を有する無機粒子が脆くなり粉碎してしまうからである。

【 0 0 2 2 】

あるいは、中空構造を有する無機粒子の中空構造の平均内径（非球体の場合は、それと同体積球体の直径で内径に代用すれば良く、簡便には、中空構造を有する無機粒子の平均径と見掛け比重と真比重により、算出可能である。あるいは、透過電顕写真の中空構造断面を同面積円にしたときの直径から換算（球面の断面である円直径から元の球の直径の推算による）できる）は、好ましくは0.3～1.8 μm （より好ましくは0.4～1.5 μm 、更に好ましくは0.6～1.2 μm ）である。前記数値範囲の下限値を下回ると低誘電率化の効果が少なく、一方上限値を上回ると脆く破壊しやすくなり、何れも好ましくない場合があるからである。なお、中空構造内面と無機粒子外表面までの厚さは、好ましくは0.2 μm 以上（より好ましくは0.3 μm 以上、更に好ましくは0.4 μm 以上）である。何故ならば中空構造を粒子単体で維持するためには、自己支持可能な厚みを持ち、該無機粒子を組成物として加工する際に強度を保持しておく必要があるからである。

【 0 0 2 3 】

中空構造を有する無機粒子の外形は球状である方が好ましい。なぜなら、焼結時に均一に圧縮力が発生することにより、中空構造を保持しやすいからである。また、中空構造を有する無機粒子の形状が前記の通り球状（又は粒状）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70個数％以上の無機粒子を用いることが好ましい（より好ましくは80個数％、更に好ましくは90個数％）。これは、中空構造を有する無機粒子以外の無機材料を構成する他の材料についても同様である。なお、球形率の測定は以下の通りに行えばよい。まず、測定対象である粉末を光学顕微鏡で300倍の倍率にて撮影して計数する。そして、球形のもの（短径 / 長径 0.8）である個数の比率を算出した値を球形率とする。但し、前記撮影像では、立体的に球形であることを判別することは困難であることが多いので、平面画像である前記撮影像で円形のもの（短径 / 長径 0.8）である個数の比率を算出した値である円形率を球形率としてもよい。

【 0 0 2 4 】

中空構造を有する無機粒子（または、前記粒子を含む無機材料）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（50％分布粒子径）が1～5 μm 、10重量％粒子径が0.4～2 μm 、90重量％粒子径が1.5～15 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。より好ましくは、平均粒子径1～3 μm 、10重量％粒子径が0.5～1.5 μm 、90重量％粒子径が2.5～10 μm 、最大粒子径が20 μm 以下、比表面積2.5～4 m^2/g であり、更に好ましくは平均粒子径1～2 μm 、10重量％粒子径が0.5～1 μm 、90重量％粒子径が4～5 μm 、最大粒子径が10 μm 以下、比表面積3～4 m^2/g である。なお、ここで言う粒子径とはレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて得られた値である。

【 0 0 2 5 】

このような粒径およびその分布を有する中空構造を有する無機粒子（または、前記粒子を含む無機材料）を用いることにより、粒子の充填性が向上し、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、余分な光散乱が小さいため、パターン形成性を高めることになる。中空構造を有する無機粒子（または、前記粒子を含む無機材料）の粒度が上記範囲より小さいと比表面積が増えるため、粒子の凝集性が上昇し、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、粒子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、粒子の粒度は上記範囲にあると、粉末充填比率が高いため焼成収縮率が低くなり、焼成時にピアホール形状が崩れにくい。さらに、粒子の粒子径ならびに比表面積が上記範囲にあると、焼成後も独立した中空構造を保持しやすく、粒子形状を維持しやすい。

【0026】

なお、中空構造を有する無機粒子一粒一粒に含まれる中空構造の数は特に限定されるものではなく、単数、複数の何れでも良いが、焼成時の形状保持や、組成物製造時の機械的強度を保つことが必要なので、実質的にひとつであることが好ましい。

10

【0027】

中空構造を有する無機粒子が、酸化物表記で SiO_2 を50重量%以上含むことが好ましい（より好ましくは55重量%以上、更に好ましくは60重量%以上）。酸化物の中でも、バルク値で最も低い比誘電率（約3.5）を持つ SiO_2 を上記重量%以上含む無機粒子を使用することで、内部の中空領域の効果（空気の比誘電率は1）に合わせて、粒子全体での誘電率の低減に効果を及ぼすからである。また、低い誘電正接（ 1×10^{-4} 以下）であることから SiO_2 を多く含有させたほうが、電気特性上好ましい。その上、内部の中空領域と SiO_2 含量の少ない前記無機粒子以外の素材（後述の無機素材など）との間に、電気特性が両者の間に位置する SiO_2 含量の多い素材（中空構造を有する無機粒子の材料）を配することにより、組成物中の電気特性について、構造間（非無機粒子、無機粒子、中空構造）における落差を少なくして、連続的な変化に近いものにさせることが可能となり、その結果低い誘電正接を達成しやすくなり好ましいものである。

20

【0028】

また、本発明の中空構造を有する無機粒子は、低温焼成温度帯では軟化せず形状を保持することで、独立した中空構造を維持できることが重要である。すなわち、本発明の中空構造を有する無機粒子を構成する材料のガラス転移点（ T_g ）は、好ましくは800以上（より好ましくは、1000以上、更に好ましくは1100以上）である。よって、 T_g の高い、 SiO_2 を酸化物表記で50重量%以上含むことが好ましい。

【0029】

上記の要件を満たす、中空構造を有する無機粒子としては、以下のような成分からなるものを挙げることができる。すなわち、 SiO_2 : 50~80重量%、 Al_2O_3 : 10~40重量%、 Fe_2O_3 : 0~10重量%、 CaO : 0~2重量%、 MgO : 0~2重量%、 Na_2O : 0~5重量%、 K_2O : 0~3重量%、 TiO_2 : 0~2重量%、からなるものである。これを発泡処理するなどして、内部に中空構造を持たせることができる。上記範囲の無機粒子は、軟化点が少なくとも900以上であり、低温焼成温度領域では軟化せずに独立気泡を持った中空構造のまま残存することができる。その際、空隙率は、50~95体積%であることが好ましい。

30

【0030】

本発明のセラミックス組成物においては、無機材料としては、前記中空構造を有する無機粒子のみからなるものでも発明の効果を上げることは不可能ではないが、それ以外の無機素材（特に、焼成温度にて軟化する素材を有していることが好ましい）等を含んでいることが好適である。但し、無機材料中、中空構造を持つ無機粒子が2~40重量%であることが好ましい（より好ましくは10~35重量%、更に好ましくは20~30重量%）。上記範囲内においては、焼成を行った際に無機素材の焼結体と中空構造を持つ無機粒子とが並存し、かつ基板の強度を保持し、かつ誘電率の低減に効果を与えるからである。

40

【0031】

本発明の感光性セラミックス組成物の無機材料には、以下の通りの組成・配合の無機素材を含有することが好ましい。即ち、ここでいう無機素材とは、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の形成では、1000以下、特に600~950の温度での焼成が好ましいので、いわゆる低温焼成無機素材が好ましい。もちろん、

50

これらの無機素材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り、慎重に選択することが必要である。低温焼成が可能なセラミックス材料やガラス・セラミックス材料が選択される。ガラス・セラミックス材料においては、焼成時に、ガラス成分が焼結されるが、セラミックス成分は実質上溶融乃至は軟化せずフィラーとしての役割を果たすものを用いることができるので形成された基板の強度や誘電的特性上好ましい無機素材となる。なお、前述の通り、無機素材中には焼成時に軟化する成分と軟化しない成分を混在して好ましく用いられることがあり、従って、単純な平均組成だけでは、焼結性の適否が判断できない場合がある。本発明のセラミックス組成物全体の焼結性を考慮すると、 SiO_2 を50重量%以下で含有する粉末（又は粒子）は、無機材料中に60～85重量%で含まれることが好ましい。

10

【0032】

従来のガラスセラミックスは、その殆どは誘電損失が高く、十分満足できる高周波特性を有するものでなかった。従って、本発明の無機素材は、Cu、Ag、Auなどを配線導体として多層化が可能な600～950℃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。

【0033】

本発明の感光性セラミックス組成物の無機素材として有用な成分には6つの態様がある。

【0034】

20

第一の態様の無機素材は、一般式 $\text{R}_x\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ （Rはアルカリ金属（ $x = 2$ ）またはアルカリ土類金属（ $x = 1$ ）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、アノサイト（ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）、セルジアン（ $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）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素材である。

【0035】

第二の態様の無機素材は、ガラス粉末50～90重量%および、石英粉末および/またはアモルファスシリカ粉末10～50重量%である材料である。

【0036】

第三の態様の無機素材は、酸化物換算表記で、 SiO_2 ：50～90重量%、 ZnO ：3～40重量%、 B_2O_3 ：1～20重量%、およびアルカリ金属酸化物：3～10重量%からなるものである。 Si 、 Zn 、 B およびアルカリ金属を構成元素として含有する複合酸化物で、1000℃以下の低温で焼結体を形成することができる。アルカリ金属としては、少なくともLiを含むことが望ましく、さらには、Liに加えて、K、Na、CsおよびRbの群から選ばれる少なくとも1種との組み合わせからなることが望ましい。

30

【0037】

第四の態様の無機素材としては、下記のガラス粉末Aを用いたものであり、好ましくは、ガラス粉末A50～95重量%および、クォーツ粉末および/またはアモルファスシリカ粉末5～50重量%の割合でなるものである。ガラス粉末Aは酸化物換算表記で、 SiO_2 ：45～55重量%、 Al_2O_3 ：3～10重量%、 MgO ：13～24重量%、および CaO ：20～30重量%からなることを特徴とする。ここに記載した組成範囲で構成された SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO および CaO を含むディオプサイド型酸化物結晶相を析出可能なガラス粉末は、ガラスの軟化点が500～800℃であることで望ましい。ディオプサイド型酸化物結晶相を析出可能なガラス粉末Aの熱膨張係数をコントロールするため、高膨張係数を有するクォーツを特定量添加することができる。低熱膨張化が必要な場合には、ガラスとクォーツの含有割合を変えるか、またはクォーツの一部または全てを熱膨張係数の小さいアモルファスシリカに代えればよく、目的の特性に応じて適宜調整することができる。ディオプサイドおよびクォーツはミリ波帯での誘電損失が小さいものであることから、低誘電損失化を図ることができる。

40

【0038】

50

第五の態様の無機素材は、下記のガラス粉末Bを用いたものであり、好ましくは、ガラス粉末Bを30～95重量%、 ZnO ：0～30重量%、 SiO_2 ：5～55重量%、および B_2O_3 ：0～10重量%からなる混合物を含有するものである。ガラス粉末Bは、酸化物換算表記で、 SiO_2 ：40～55重量%、 Al_2O_3 ：10～35重量%、 MgO ：4～24重量%、 ZnO ：2～20重量%、および B_2O_3 ：5～20重量%からなる組成のものが好ましい。この無機素材から形成される基板は、 Si 、 Al 、 Mg および Zn を構成元素として含む複合酸化物焼結体からなり、 SiO_2 を主体とする第1の結晶相と、少なくとも ZnO と Al_2O_3 とを主体とする第2の結晶相とを主結晶相として含有し、かつ、室温から400℃における熱膨張係数が $7ppm/℃$ 以上であることが特徴であり、これらの混合物を成形後、1000℃以下の温度で焼成して得ることができる。

10

【0039】

第六の態様の無機素材は、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%、および B_2O_3 ：3～50重量%の組成範囲である組成物を、85重量%以上有してなるものであるガラス粉末Cを用いたものであり、好ましくはガラス粉末C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、コーディライト、スピネル、フォルスセライト、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C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C30～60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C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℃以下で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℃以下で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 によりガラスフリットは1300～1450℃付近の温度で溶解するが、一方、 Al_2O_3 が多い場合であっても誘電率、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するためには焼成温度を800～1000℃の範囲に制御することが望ましく、従って、 B_2O_3 の配合量として3～50重量%の範囲が好ましい。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800～1000℃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。

20

30

40

【0040】

前記6つの態様の無機素材は、それぞれ単独で用いても良いし、発明の効果を損なわない限り、適宜複数の態様を組み合わせても良い。

【0041】

これら6つの態様も含めて、前記中空構造を有する無機粒子以外の無機素材の形態としては、無機粉末であることも良い。この場合、無機粉末とは、実質上、中空構造を有しない粉末であり、特に限定されるものではないが、例えば、中空構造があったとしても、その内径は0.2μm以下及び/又は空隙率が3体積%以下である。あるいは実質上、中空

50

構造があったとしても、焼成条件においては中空構造が維持できない形態（低軟化温度材質である、中空構造を形成する壁厚が薄い）のものは、実質上中空構造を有していないと見なしても良い。

【0042】

前記無機素材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（50%分布粒子径）が1～5 μm、10%分布粒子径が0.4～2 μm、90%分布粒子径が4～15 μm、最大粒子径が30 μm以下、比表面積1.5～4 m²/gを有するものが適している。ここで言う粒子径とはレーザー回折式粒度分布測定装置を用いて得られた値である。素材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%以上の無機素材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素材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、余分な光散乱が小さいため、パターン形成性を高めることになる。無機素材の粒度が上記範囲より小さいと比表面積が増えるため、粉末の凝集性が上昇し、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、無機素材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、焼成時にピアホール形状が崩れにくい。なお、球形率の測定は以下の通りに行えばよい。まず、測定対象である粉末を光学顕微鏡で300倍の倍率にて撮影して計数する。そして、球形のもの（短径/長径 0.8）である個数の比率を算出した値を球形率とする。但し、前記撮影像では、立体的に球形であることを判別することは困難であることが多いので、平面画像である前記撮影像で円形のもの（短径/長径 0.8）である個数の比率を算出した値である円形率を球形率としてもよい。

【0043】

本発明の感光性セラミックス成分中に、上述した従来の粒子形状や粒子サイズを有するセラミックスに加えて、焼結体の緻密性を向上させるために、あるいは熱や電気、機械特性を上げるためにナノ粒子のセラミックス成分を添加すると好ましい。ナノ粒子のサイズは、平均粒子径0.002～0.1 μmを有するもの、好ましくは、0.004～0.05 μm、さらに好ましくは0.004～0.01 μmである。本発明の感光性セラミックス組成物に適用することができるナノ粒子の材料は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、イットリア、セリア、酸化亜鉛、酸化錫、炭化物、窒化物などから選択することができる。

【0044】

ナノ粒子状態で組成物中に分散されたセラミックス粒子径は、パターン露光に用いる光の波長よりも小さいので露光光を分散させることがなく、優れたパターン形成性を与えることができる。この場合には屈折率による散乱阻害を低減することができるので好ましい。

【0045】

本発明の無機材料に含まれる前記無機素材の比率は好ましくは60～98重量%（より好ましくは60～85重量%、更に好ましくは65～75重量%）である。前記数値範囲の下限値を下回ると一体化して焼成することが難しくなることがあり、また焼成できた場合でも中空構造部分が多いため焼成後脆くなる（前記無機素材が、中空構造を有する無機粒子の少なくとも一部を構成していない場合）からであり、一方、上限値を上回ると中空構造部分の占める割合が少ない（前記無機素材が、中空構造を有する無機粒子の少なくとも一部を構成していない場合）ために、低誘電率化が達成しにくくなり好ましくないことがあるからである。又、その含まれる形態はなんら限定されるものでなく、例えば、最も簡便には、本発明の中空構造を有する無機粒子とは別個の無機粉末として混合されても良いし、あるいは、本発明の中空構造を有する無機粒子の表面に接合乃至は積層されても良

いし、又は、本発明の中空構造を有する無機粒子と同等乃至はそれ以上の高温の中空保持臨界温度を有するならば、中空構造を有する無機粒子の少なくとも一部を構成（前記の通り構成している粒子と構成していない粒子の混合物である形態や、1つ1つの粒子においてその一部が前記の通り構成されている形態等）していても良いし、更にはそれらの形態を複数組み合わせても良い。前記の通り、混合されている場合、本発明の無機材料中に占める中空構造を有する無機粒子の比率は好ましくは2～40重量%（より好ましくは15～40重量%、更に好ましくは25～35重量%）である。他の態様も、これに準ずるものである。

【0046】

感光性セラミックス組成物の必須成分である感光性有機成分は、本発明では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を含有することが好ましい。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。

【0047】

本発明に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している。このような側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を用いた感光性ペーストは、パターン露光後の現像をアルカリ水溶液で実施することができるというメリットを有している。側鎖にカルボキシル基を有するアクリル酸系共重合体は、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、アクリル酸エステル、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。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。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。側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、焼成時の熱分解温度が低いことから好ましく用いられる。

【0048】

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、架橋反応性を考慮すれば一般的に立体障害が小さく分子運動の自由度が大きい方が好ましく、つまり、エチレン性不飽和基に大きな置換基が多数あることは好ましくない。従って、一置換ついで二置換が好ましいが置換基の化学的特性により、かえって架橋反応性が向上する場合もある。具体的には、例えば、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、アリルグリシジリエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトン酸グリシジル、イン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）・・・」とは、メタ体および/または非メタ体を意味する、他も同様）、（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。

【0049】

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重要な役割をする。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。光反応性化合物の選択は無機素材の混合・分散性に影響を与えることもあるので、そのためには好適な光反応性化合物を実験的に選択することが必要である。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、無機素材の安定分散性を保持することと共に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

【0050】

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低いので、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分子複合系など機構的に異なる種類があり、それらから選択して用いる。本発明に用いる光重合開始剤は、活性ラジカル種を発生するものが好ましい。光重合開始剤や増感剤は1種または2種以上使用することができる。光重合開始剤は、感光性有機成分に対し、好ましくは0.05~10重量%の範囲で添加され、より好ましくは0.1~10重量%である。光重合開始剤の添加量をこの範囲内とすることにより、露光部の残存率を保ちつつ良好な光感度を得ることができる。

20

【0051】

感光性セラミックス組成物中の感光性有機成分の含有率は5~50重量%、さらには5~30重量%であることが好ましい。感光性セラミックス組成物を塗布膜もしくはグリーンシートに形成した場合、それらの形成体の可撓性や通気性を両立させることが重要であり、感光性有機成分の含有量はこれらの特性に影響を与える。可撓性を向上させるためには、組成物中の有機成分含有率の高い方が望ましいが、あまり多くなると無機素材の間隙を埋め尽くしてしまい通気性を損なってしまう。

30

【0052】

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。一方、中空構造を有する無機粒子を含んだ無機材料（必要に応じて無機素材や無機粉末を含む）を所望の重量比で混合するなど調製し、必要に応じて前処理を行う。以下、この無機材料乃至はその混合体（中空構造を有する無機粒子+無機粉末など）を混合粉末と表記する。この混合粉末を有機ビヒクルに添加し、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ペーストを作製する。グリーンシート形成用感光性セラミックス組成物における混合粉末の割合（有機溶媒などを含まない状態での割合）は60~95重量%（より好ましくは60~90重量%、更に好ましくは65~85重量%）であることが好ましい。前記数値範囲の下限値を下回ると有機成分が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、焼結時に有機成分が消失しにくくなったり、また焼結できた場合でも焼結前後での体積変動が有機成分消失の分だけ多くなるため、寸法安定性の保持が難しくなる。一方、上限値を上回るとグリーンシート全体での可撓性が低下して好ましくない場合がある。感光性有機成分の割合（有機溶媒等を含まない状態での割合）は5~40重量%（より好ましくは10~40重量%、更に好ましくは15~35重量%）であることが好ましい。このペーストの粘度は、前記有機ビヒクルと混合粉末

40

50

の混合比率以外に、さらに増結剤、有機溶媒、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 $1 \sim 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。ペーストもしくはスラリー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、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、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。本発明の感光性セラミックス組成物において含まれる有機溶媒の割合（有機溶媒重量 / （有機溶媒重量 + 無機材料 + 感光性有機成分（+その他）））は好ましくは $5 \sim 50$ 重量%（より好ましくは $5 \sim 40$ 重量%、更に好ましくは $10 \sim 30$ 重量%）である。前記数値範囲の下限値を下回ると組成物全体を均一組成とすることが困難となり、一方、上限値を上回ると組成物中の固形成分量が少なく濃度が低くなるため、シート状に成形したりする場合、 $10 \mu\text{m}$ 以上の厚い膜を得ることが難しくなり、何れも好ましくない場合がある。

【0053】

本組成物は、好適には、ペーストあるいはスラリーなどの状態に調製された後、グリーンシートもしくは塗布膜に形成した後、焼成して基板材料などとしてそれぞれの用途に提供される。

【0054】

ペーストから塗布膜あるいはグリーンシート状態などに形成される、この間には、ペーストに含まれる溶媒を乾燥揮発させる工程が含まれる。このようなペーストを経て形成された塗布膜やグリーンシートにおいては、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材料が分散した形態を有しているものである。

【0055】

本発明の感光性セラミックス組成物より形成されたグリーンシートは、好適に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として用いられ、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する方法や、一回で焼成を完了するグリーンシート印刷法や、多層化する時に、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。

【0056】

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 $0.05 \sim 0.5 \text{ mm}$ 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。

【0057】

前記の通り、乾燥されて形成されたグリーンシートは、厚みは好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ （より好ましくは $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $50 \sim 200 \mu\text{m}$ ）である。前記数値範囲の下限値を下回るとシート使用時に変形や破損が起きやすくなり、一方、前記上限値を上回ると焼結時に熱分解した有機成分が気化しにくくなり好ましくないことがあるからである。又、有機溶媒の含有量は一般的にはペースト体よりも低いものであるが、シート形成後直ちに感光等の処理がされたり、運搬・貯蔵・その他の加工がなされる場合等、様々なケースがあり得るので、特に限定されるものではない。前記グリーンシートは前記製法にて記載したとおり、ポリエステルなどのポリマーよりなるフィルムを少なくとも一方の面に有していることが好ましい。何故ならば、片方の表面を保護することができ、焼結後のシートに剥離や欠陥が生じにくくできることや、シートを工程中で使用する際にもハンドリングが容易となるからである。前記フィルム厚みは好ましくは $10 \sim 300 \mu\text{m}$ （より好ましくは $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $50 \sim 150 \mu\text{m}$ ）である。前記数値範囲の下限値を下回るとシート作製時にフィルムの変形が発生したり、シートの破れが発生することがある。一方、前記上限値を上回ると可撓性が損なわれることがあり好ましくないことがあるからである。

【0058】

ビアホールは、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、ビ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圧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るが、 $5 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ の出力の超高圧水銀灯を用いて5秒～30分間露光を行うことが好ましい。

【0059】

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部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。

【0060】

ビ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る。

【0061】

このようにして、焼成前の厚みが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、最密なビアホールパターン部分がビアホール直径 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 、ビアホールピッチ $30 \sim 250 \mu\text{m}$ であることを特徴とするシートが作製される。

【0062】

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、 $80 \sim 150$ の温度で $5 \sim 25 \text{ MPa}$ 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積層体を焼成処理し、その後、この拘束シートを取り除くことを特徴とする無収縮焼成を行って目的とする多層基板を作製してもよい。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素材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。焼成温度は $600 \sim 950$ で行う。このようにして得られたセラミックス基板は高周波回路用基板として用いられる。前記基板が有する中空構造は、好ましくは中空部分平均径 $0.3 \sim 1.8 \mu\text{m}$ （より好ましくは $0.4 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.6 \sim 1.2 \mu\text{m}$ ）であり、好ましくは空隙率 $10 \sim 40$ 体積%（より好ましくは $15 \sim 40$ 体積%、更に好ましくは $15 \sim 35$ 体積%）である。なお条件によっては、中空部分の平均径は焼結などの熱処理時に膨張する場合もあり得るので、その上限は $5 \mu\text{m}$ に及ぶ場合もあり、それに伴い、空隙率も増加する。

【実施例】

【0063】

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。

A．無機素材

無機素材1：BaO-Al₂O₃-SiO₂系材料

無機素材2：ガラス粉末C55重量%とアルミナ粉末45重量%との混合物

ガラス粉末Cの組成： Al_2O_3 （34.5重量％）、 SiO_2 （38.2重量％）、 B_2O_3 （9.2重量％）、 BaO （5.1重量％）、 MgO （4.8重量％）、 CaO （4.4重量％）、 TiO_2 （2.1重量％）

ガラス粉末Cの特性：球形率80個数％、平均粒子径 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $13.1\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $2.41\text{ m}^2/\text{g}$ 、ガラス転移点652、荷重軟化点746。

【0064】

無機素材3：組成が SiO_2 （70重量％）、 ZnO （12重量％）、 Li_2O （8重量％）、 B_2O_3 （10重量％）の複合酸化物素材、平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Zn_2SiO_4 粉末、 $\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 粉末または $4\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ 粉末で示される化合物、熔融 SiO_2 （アモルファス）、アルカリ金属炭酸塩の粉末を原料とする。この混合物を大気中、
750で1時間仮焼処理した後、粉碎処理したものをを用いる。

10

【0065】

無機素材4：ガラス粉末B70重量％と SiO_2 ：30重量％との混合物

ガラス粉末Bの組成： SiO_2 （44重量％）、 Al_2O_3 （29重量％）、 MgO （11重量％）、 ZnO （7重量％）、 B_2O_3 （9重量％）。

【0066】

無機素材5：ガラス粉末B70重量％、 ZnO ：20重量％と SiO_2 ：10重量％の混合物

ガラス粉末Bの組成： SiO_2 （44重量％）、 Al_2O_3 （26重量％）、 MgO （19重量％）、 ZnO （1重量％）、 B_2O_3 （10重量％）。

20

【0067】

無機素材6：ガラス粉末A80重量％とクオーツ20重量％の混合物

ガラス粉末Aの組成： SiO_2 （50重量％）、 Al_2O_3 （5.5重量％）、 MgO （18.5重量％）、 CaO （26重量％）。

【0068】

B．中空構造を有する無機粒子

中空構造を有する無機粒子1： SiO_2 （76.5重量％）、 Al_2O_3 （12.8重量％）、 Fe_2O_3 （1.6重量％）、 CaO （1.0重量％）、 MgO （0.3重量％）、 K_2O （3.0重量％）、 TiO_2 （0.1重量％）からなり、空隙率60～95体積％である。分球処理しD50値で $0.5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子径とした。軟化点は950以上。

30

【0069】

中空構造を有する無機粒子2： SiO_2 （55重量％）、 Al_2O_3 （35重量％）、 Fe_2O_3 （5重量％）、C（1重量％）、 K_2O （1重量％）、 CaO （1重量％）、 MgO （1重量％）、 TiO_2 （1重量％）、からなり、空隙率60～95体積％である。分球処理しD50値で $0.5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子径とした。軟化点は1000以上。
誘電率3.19

中空構造を有する無機粒子3： SiO_2 （45重量％）、 Al_2O_3 （45重量％）、 Fe_2O_3 （5重量％）、C（1重量％）、 K_2O （1重量％）、 CaO （1重量％）、 MgO （1重量％）、 TiO_2 （1重量％）、からなり、空隙率60～95体積％である。分球処理しD50値で $2.5\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子径とした。

40

【0070】

C．感光性有機成分

ポリマー1：メタクリル酸40重量％、メチルメタクリレート30重量％およびスチレン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

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

【0071】

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

50

プロピルアミン (G M P A)

光反応性化合物 2 : T N - 1 (根上工業株式会社製、ウレタンプレポリマー、分子量約 12,000)

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 (住友精化株式会社製 : 高屈折率モノマー M P S M A)

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

溶媒 : 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。

【 0072 】

有機ビヒクルの作製

溶媒およびポリマーを混合し、攪拌しながら 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。

10

【 0073 】

ペースト調製

上記の有機ビヒクルに無機素材と中空構造を有する無機粒子を混合した (以下、混合粉末と表記する)。この混合粉末をボールミルで 20 時間湿式混合し、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 重量部に対して混合粉末の量は 80 重量部とした。

20

【 0074 】

グリーンシートの作製

成形は紫外線を遮断した室内で厚さ 80 μm 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 ~ 0.8 mm とし、成形速度 0.2 m/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 である。

【 0075 】

ビアホールの形成

グリーンシートを 100 mm 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。ビア径 30 ~ 60 μm 、ビアホールピッチ 500 μm のクロムマスクを用いて、シートの上面から 15 ~ 25 mW/cm² の出力の超高圧水銀灯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 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。

30

【 0076 】

焼結基板の作製

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、80 でプレス圧力 150 kg/cm² にて熱圧着した。得られた積層体を空气中で、所定の焼成温度で 2 時間焼成して、焼結基板を作製した。

【 0077 】

実施例 1 ~ 5、比較例 1 (中空粒子の割合)

無機素材として無機素材 1 を、中空構造を有する無機粒子として無機粒子 1 を、感光性有機成分としては、ポリマー 2、光反応性化合物 1 および 2、光重合開始剤を用い、厚み 100 μm のグリーンシートを得た。中空構造を有する無機粒子 1 の平均粒子径は 2.5 μm で、空隙率は 75 体積 % のものを使用した。混合粉末中の中空構造を有する無機粒子の割合を変化させたものを作製したところ、以下表 1 のような結果となった。

40

【 0078 】

【表 1】

	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
中空構造を有する無機粒子の無機材料に占める割合(重量%)	0	1	2	20	40	50
比誘電率	7.2	7.1	6.6	5.1	3.9	3.6
ビア径 50 μm のビアホール形成	可能	可能	可能	可能	可能	可能
焼結後の基板の抗折強度 (kgf/cm^2)	2000	2000	2000	1800	1500	1000 以下

【0079】

10

中空構造を有する無機粒子の割合を変化させたところ、特に中空構造を有する無機粒子の割合が 2 ~ 40 重量% の範囲では、比較例 1 と比較して、比誘電率の低減効果が大きく、かつ焼結後の抗折強度も使用可能な範囲内にあることがわかった。なお、中空構造を有する無機粒子が 1 重量% 程度では、比誘電率の変化が少なかった。また 50 重量% では、40 重量% 時に比べて増量したにもかかわらず比誘電率の低減量がやや少ないこと、その一方で焼結後の抗折強度が若干低下していることがわかった。

なお、900 、30 分焼成して得られた焼成基板でのビアホール径は 55 μm であった。

【0080】

20

実施例 6 ~ 8 および比較例 2 ~ 3 (中空粒子の粒子径)

無機素材として無機素材 2 を、中空構造を有する無機粒子としては中空構造を有する無機粒子 2 を、感光性有機成分としては、ポリマー 1、光反応性化合物 3、光重合開始剤を用い、厚み 100 μm のグリーンシートを得た。混合粉末中の中空構造を有する無機粒子の割合を 30 重量% とし、かつ空隙率として 71 体積% のものを用いた。中空構造を有する無機粒子 2 の平均粒子径を、0.5 ~ 10 μm まで変化させた。フォトリソグラフィ工程で、30 ~ 100 μm までのビアホール径を持つマスクパターンを使用して微細加工性を観察した。また、焼成後の中空構造の保持状態は、断面を光学顕微鏡および走査電子顕微鏡で観察した。その結果を以下表 2 に示す。

【0081】

【表 2】

30

	比較例 2	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 3
中空構造を有する無機粒子の平均粒子径 (μm)	0.5	1.0	3.0	5.0	10
比誘電率	6.5	6.1	5.6	4.3	6.0
形成できるビアホール径 (μm)	場所により変化。50 μm	一様に 30 μm	一様に 30 μm	一様に 40 μm	一部で 100 μm 可能
焼成後の中空構造の保持状態	中空構造はあるが、凝集領域が多数存在。	均一に中空構造を形成。	均一に中空構造を形成。	均一に中空構造を形成。	破碎した領域が多数見られる。

40

【0082】

上記のように、中空構造を有する無機粒子の平均粒子径は、1 ~ 5 μm である場合において、特に優れた特性を発揮した。なお、中空構造を有する無機粒子の平均粒子径が 1.0 μm よりも小さいと、ペースト作製時に均一な分散が難しくなり、シート化したときにも成分の凝集が若干見られた。一方、10 μm では、中空構造を保持することが難しく変形してしまった中空構造を有する無機粒子が一部で見られた。そのため、期待されるほどの比誘電率低減効果を得ることができなかった。また、ビア形成性でも 100 μm 程度のビア形成性しかなかった。

【0083】

実施例 9 ~ 12、比較例 4 (空隙率の変化)

50

無機素材として無機素材 3 を、中空構造を有する無機粒子として中空構造を有する無機粒子 1 を、感光性有機成分としては、ポリマー 2、光反応性化合物 1、光重合開始剤を用い、厚み 100 μm のグリーンシートを得た。中空構造を有する無機粒子 1 の平均粒子径は 2.5 μm とし、混合粒子中の中空構造を有する無機粒子の割合は、30 重量%とした。中空構造を有する無機粒子 1 の中でも空隙率が 40 ~ 97 体積%と異なる粒子を用いた。その結果を以下表 3 に示す。

【0084】

【表 3】

【表3】

	比較例4	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
無機粒子の空隙率(%)	40	50	75	95	97
比誘電率	5.6	5.2	4.4	3.8	4.9
焼結後の中空構造の分布	中空構造を保持。	中空構造を保持。	中空構造を保持。	中空構造を保持。	ほとんど粉碎。
焼結後の基板の抗折強度(kgf/cm ²)	1600	1550	1500	1400	800以下

10

【0085】

どの空隙率のものにおいても、フォトリソグラフィーによるビア加工では、ビア径 50 μm を達成した。特に、中空構造を持つ無機粒子の空隙率は、50 ~ 95 体積%である場合において、優れた特性を発揮した。しかしながら、空隙率 40 体積%のものでは、無機素材 3 のみの状態での比誘電率 (5.7) とほとんど変わらないことから、中空構造を有する無機粒子を混合する効果が少ない。一方、97 体積%の空隙率では、中空構造を保持することができずに、比誘電率も大きくなってしまい、かつ抗折強度も低下してしまった。

20

【0086】

実施例 13 ~ 14、参考例 1 (中空粒子中のシリカ含有量)

中空構造を有する無機粒子の SiO_2 含有量の効果を調べるために、中空構造を有する無機粒子 1、中空構造を有する無機粒子 2、中空構造を有する無機粒子 3 を用いて比較することにした。無機素材として無機素材 4 を、感光性有機成分としては、ポリマー 2、光反応性化合物 1、光重合開始剤を用い、厚み 100 μm のグリーンシートを得た。中空構造を有する無機粒子の平均粒子径は 2.5 μm とし、空隙率は 88 体積%、混合素材中に占める中空構造を有する無機粒子の割合は 35 重量%とした。いずれの粒子においても、フォトリソグラフィーを用いたビア形成では、55 μm のビアホールを形成できた。以下表 4 に結果を示す。

30

【0087】

【表 4】

【表4】

	実施例13	実施例14	参考例1
中空構造を有する無機粒子	無機粒子1	無機粒子2	無機粒子3
比誘電率	3.9	4.6	6.2
誘電正接($\times 10^{-4}$)	1.2	2.7	7.0

40

【0088】

無機素材 4 のみの状態で比誘電率は約 6.3、誘電正接は 5×10^{-4} であった。従って、中空構造を有する無機粒子 1、2 では電気特性の向上が見られたが、中空構造を有する無機粒子 3 を混合しても誘電率は殆ど変化せず、誘電正接がやや悪化することがわかった。このことから、中空構造を有する無機粒子の成分としては、 SiO_2 を 50 重量%以上含有している方がよいことがわかった。

【0089】

50

実施例 1 5、1 6（中空粒子形状の比較）

無機素材として無機素材 5 を、中空構造を有する無機粒子として中空構造を有する無機粒子 1 を、感光性有機成分としては、ポリマー 2、光反応性化合物 1、光重合開始剤を用い、厚み 1 0 0 μm のグリーンシートを得た。中空構造を有する無機粒子 1 の平均粒子径は 2 . 5 μm 、混合粉末に占める中空構造を有する無機粒子 1 の割合は 3 5 重量%とした。中空構造を有する無機粒子 1 の形状として、比較的粒状のもの（球形率 2 5 個数%以下、実施例 1 5）と球状のもの（球形率 7 0 個数%以上、実施例 1 6）の 2 種類を選別し、その 2 つでの差異を調べた。

【0 0 9 0】

どちらの場合においても、5 0 μm のビア径を形成することができた、しかしながら、9 0 0、6 0 分焼成後、走査電子顕微鏡にて観察したところ、粒状のものはわずかながら中空構造が乱れ、独立気泡となっていない個所が多少見られた。一方、球状のものについてはほとんど破壊した様子は見られず、焼結時にも独立中空構造を保持できることがわかった。球状のものは、基板全体の強度はより一様であり、なおかつ平面性にも特に優れていることがわかった。

10

【0 0 9 1】

実施例 1 7（無機素材選定）

無機素材として無機素材 6 を、中空構造を有する無機粒子として中空構造を有する無機粒子 1 を、感光性有機成分としては、ポリマー 2、光反応性化合物 1 および 2、光重合開始剤を用い、表面処理したアルミナシート上にこのペーストを塗布して厚み 1 0 0 μm の塗布膜を形成した。中空構造を有する無機粒子 1 の平均粒子径は 2 μm 、空隙率は 8 5 体積%、混合粉末中に占める無機粒子 1 の割合は 4 0 重量%であった。

20

【0 0 9 2】

マスク上のビア径 5 0 μm のクロムマスクを通して露光し、現像した後、9 5 0 で 1 5 分間、焼成をおこなった。得られたビアホール径は 5 5 μm であった。塗布膜の比誘電率は 3 . 6 と無機素材 6 のみの時（約 4 . 8）に比べて小さくすることができた。

【発明の効果】

【0 0 9 3】

無機素材と中空構造を有する中空構造を有する無機粒子、および感光性有機成分を含有することを特徴とする感光性セラミックス組成物を使用することにより、従来のセラミックス組成物では実現できなかった低誘電率化とフォトリソグラフィーによる微細加工が可能となる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 K 3/46 T

(56)参考文献 特開平 0 5 - 2 8 3 2 7 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 7 0 5 1 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 4 B 3 5 / 0 0 - 3 5 / 2 2
C 0 4 B 3 5 / 6 2 2
G 0 3 F 7 / 0 0 4
H 0 5 K 1 / 0 3
H 0 5 K 3 / 4 6