

ハイブリッド IC 用低温焼成基板とガラス

鳴海製陶株式会社技術研究所 西垣 進

Low temperature co-fireable ceramics for hibrid IC and role of glass

Susumu Nishigaki
Narumi China Corp.

1. まえがき

LSI, VLSI 等半導体の高性能化に伴い、実装基板の性能向上や多様性が強く求められる様になって来ている。たとえばスーパーコンピューターを例にとると、信号の遅れ（システム・ディレイ）は、1960 年代には、半導体チップ内での遅れ即ち、チップ・ディレイが主因で、実装基板内（半導体チップ間）での信号の遅れ（パッケージ・ディレイ）は殆ど問題とならなかった。しかし、その後半導体の高速化が急速に進み 1970 年代に入るとシステム・ディレイの中でのパッケージ・ディレイが 50 % 以上を占めるようになり、信号の高速化の可能なセラミック系の実装基板が強く求められるようになって来た。即ち、従来の 1600°C 焼成のアルミナ系の多層基板では、アルミナ自身の誘電率 ($\epsilon=9.5$) が高いこと、配線の W, Mo 導体では導通抵抗が高すぎることなどが問題となって来た。

また、ハイブリッド IC 用基板に於いても 8 mm Video Camera や小型 VTR などの電子機器の軽薄短小化の流れに沿い、ますます高密度実装が可能な基板が必要となって来ている。

従来、実装基板材料としては、樹脂基板(PCB)が最も一般的に用いられていることは、周知通りである。しかし基板も多様化しつつあり、セラミック基板や金属コアー基板の重要性も増しつつある。能動素子 (IC) と受動素子 (抵抗、コンデンサー等) を同時に高密度にハイブリッド化をし

たい回路では、アルミナ基板上に厚膜法で回路を形成する、いわゆるハイブリッド IC 基板が用いられている。

最近は機器の多機能化が進み、表面実装すべきチップ部品の数が増え、また高い配線密度を必要とする回路のデジタル化や低い配線抵抗を必要とする高周波化も一段と進み、アルミナ系のハイブリッド IC 基板に代る新しい次世代のハイブリッド IC 基板が求められるようになって来ている。

低温焼成基板は、これらの要求にまさに適性をもつ基板として注目され、セラミック系のスーパーコンピューター用の実装基板ならびに次世代のハイブリッド IC 基板として各社で熱心に開発が進められている。ここでは、主にハイブリッド IC 基板としての低温焼成基板の開発状況を中心に、以下に解説する。なお低温焼成基板の組成としては、ガラスと酸化物セラミック粉末(アルミナ等)との複合系、いい換えればコンポジットが主に用いられているので、本誌ニューガラスフォーラムにふさわしく、低温焼成基板用のガラスについても触ることとし、当社の開発した低温焼成基板 LFC (Low Temperature Co-Fireable Ceramic) 基板を例にガラスの役割や挙動を述べてみたい。

2. セラミック基板に要求される条件

我が国での電子機器は、軍用よりも民生や産業用の低コスト、量産品が特に重視される傾向にあり、高性能 LSI を実装するためのセラミック基板

としては、1)高性能で、2)低成本で、3)技術的完成度が高いことが強く求められている。アルミニナは比較的安価で、かつ平均的に優れた特性をもつことから、現在多量に使用されていることは周知の通りである。しかし、昨今の

- (1) LSIの高性能化の進展
- (2) 基板の高密度化、信号の高速化、部品の表面実装対応
- (3) 基板へのコンデンサや抵抗の混成化による高密度化、高信頼化とトータルコストの低減
- (4) パッケージと基板の一体化による高信頼化とトータルコストの低減
- (5) 短納期、低成本、多品種少量生産の対応
- (6) 既存のアルミニナ基板の特性や製法の限界等の背景を踏まえ、実装基板には以下の要求特性を満足させる必要性が強くなつて来た。

基板特性（組成依存）

- ◎(1) 低誘電率（信号の高速化）
- (2) 低誘電損失
- ◎(3) 低熱膨張率（LSIチップとの整合性）
- (4) 高い電気絶縁抵抗
- (5) 高い破壊耐電圧
- ◎(6) 高い熱伝導性（大型、パワーLSIチップよりの放熱）
- (7) 良好な強度
- (8) 化学的安定性
- (9) 毒性がないこと

基板特性（製法依存）

- ◎(10) 低温焼成化（Ag, Au, Cu導体との同時焼成）
- ◎(11) 導体の多層化
- ◎(12) 低導通抵抗化（Ag, Au, Cu）
- (13) C・Rの同時焼成混成化
- (14) 繊密、ハーメチック性
- (15) 良好的表面性
- (16) 大型基板化
- (17) 焼成収縮の安定性
- (18) 低成本化

◎は、アルミニナ系ではもはや達成が困難となつて來た項目である。低温焼成基板は、高い熱伝導性の項目(6)を除く他のすべての項目において満足さ

せ得る可能性を持っていると言える。

3. 低温焼成基板の特徴

低温焼成基板の特筆すべき特徴を列記すれば次の様になる。

- (1) 低誘電率であること。
- (2) 低熱膨張率であること。
- (3) 導通抵抗の低いAg, Cu, Auでファインパターン形成が可能で且つ、多層構造を高信頼に容易に形成出来ること。
- (4) 抵抗を表面または、内部に形成出来ること、将来は高容量のコンデンサの内層化も可能であること。
- (5) 低温で焼成出来ることなどである。

以下、重要項目について若干補足する。

低誘電率化

コンピュータなどの高速演算システムでは、LSIチップの高速化は勿論のこと、配線基板での信号の遅延時間の短縮が、極めて重要であることは前述した通りで、次式¹⁾のように表せる。

$$\tau_m \propto \tau \cdot \sqrt{S/G}, \quad \tau = \sqrt{\epsilon} / c$$

但し、 τ_m ：実装配線基板での遅延、 τ ：配線の単位当たりの遅延時間、 ϵ ：誘電率、 c ：光速、 S ：基板の面積、 G ：ゲート数。即ち、遅延時間を短縮するためには、低誘電率基板を用い、チップの実装密度を上げることが必要なことが分かる。ハイブリッドIC基板に於いては、特に高周波用途の場合、低誘電率化が正常な信号波形の維持と、浮遊容量（配線間）やクロストークの低減のために重要な、低熱膨張率化

LSIチップを直接実装する場合（ペアチップ実装）、実装基板の熱膨張率をSiと整合することが、熱膨張差に帰因する内在応力の低減の面から強く望まれる。特にチップが大きくなればその必要性は強くなる。高密度実装を実現するためには、ペアチップをフリップチップ法により、マルチチップ実装することが必須となり、低熱膨張率化は今後の重要な課題²⁾である。

導体の低導通抵抗化

配線密度を上げるには、微細配線（ファインライン）が必要である。このことは、配線抵抗を上

げることになり、信号の伝送損失の増大、チップ駆動電圧の低下、インピーダンスの不整合等の問題が生じる。アルミナ基板での Mo, W ($5.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) から、低導通抵抗の Ag ($1.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) や Cu ($1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) 系導体が望まれるゆえんである。

C・R の混成化

8 mm ビデオカメラなどに於いては軽薄短小化の要求が大きい。即ち、現在 C (コンデンサ) や R (抵抗) をチップで実装しているが、配線基板と一体化し、またモジュール化したいという要求が強い (機能ブロック化)。

低温焼成基板では抵抗 (RuO_2 等) の外層形成は容易で、且つ内層形成も近く実現されよう。将来には、大容量コンデンサ ($10 \mu\text{F}$ 以下) を高誘電率セラミック (Pb ペロブスカイト等) を用い基板内に同時形成することも可能となろう。

4. 低温焼成基板の歴史と各社の開発状況

Fig. 1 は 1972~3 年頃からパッケージディレイが 50 % 以上を占めるようになって来た様子を示す。

この頃から大型コンピューターのメーカーから低温焼成基板に関する基本特許の出願が始まる。即ち、1974 年~1979 年、IBM からガラスとアルミナ、或いはムライトなどの耐火性酸化物からなるコンポジットセラミックス (Ag, Au、或いは Cu 導体) の特許³¹や、同じくセラミックス部に結晶化ガラス (コーチェライト系、 β -スポジュメン系など) を用いた特許³²が見られる。これに前後して我が国でも 1978 年~81 年頃、富士通³³、日電³⁴、日立³⁵等からコンポジット系の特許が出願されている。

その後、1981 年から 1986 年頃には低温焼成セラミックスを用いた大型コンピューターや、次世代のハイブリッド IC 用基板 (抵抗やコンデンサを内層) に関する特許の出願やそれらの組成、構造、製法等に関する多数の外部発表が見られるようになる。各社のセラミックスを組成別に区分してみると、最も多いのは、富士通³⁶、日電³⁷、日立³⁸、旭硝子³⁹、松下電器⁴⁰、鳴海製陶^{41~45}に見られる硼珪酸系のガラスとアルミナ等のコンポジット、すなわちガラス複合系である。

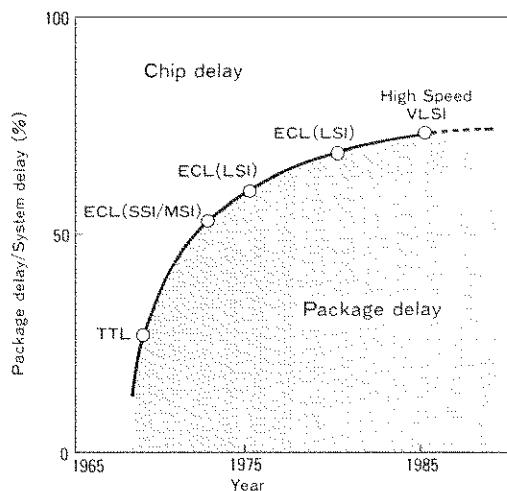


Fig. 1 大型コンピューターの Package delay と Chip delay の年代別関係

他方、ガラスを含まない非ガラス系としては東芝⁴⁶のドロマイド系 (BaSnB_2O_6) や村田⁴⁷のセルシアン系 ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)、太陽誘電⁴⁸の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ 系等があげられる。また結晶化ガラス系としては日特⁴⁹のコーチェライト系が代表的である。海外では低温焼成基板用にグリーンテープを販売するシステムの実用化を進めているデュポン⁵⁰ (セラミック組成はガラス複合系と考えられる) やその応用開発を行っているがフューズ⁵¹の発表が目立つ。

Table 1 に各社の開発組成と誘電率、熱膨張係数などの特性一覧表 (NIKKEI NEW MATERIALS 1987 年 8 月 3 日号より⁵²) を示した。また C・R を内層化した低温焼成基板に関する最初の具体例の発表は 1984 年、日電からで、電圧制御型水晶発振器の試作に適用し、従来基板 (PCB) に比し、面積が 1/10 に縮小されている⁵³。

引続いて 1986~1988 年頃には、組成よりも基板の複合化や機能化に関する発表が多く見られる。すなわち鳴海⁵⁴やデュポン⁵⁵から導体の複合化に関するもの、太陽^{56, 57}、デュポン⁵⁸、日立⁵⁹からコンデンサや抵抗の内層化に関するもの等である。

なお、当社から低温焼成基板 (LFC) を 1985、1986 年の両年、ISHM で発表した所、何れも優秀論文賞を受賞したが、これらは高導電性の 100 %

Table.1 各社の低温焼成基板

記号	企業名	材料系	使用導体材料	抗折強度 (kgf/cm ²)	熱膨張係数 (×10 ⁻⁶ /℃)	誘電率 (1MHz)	導体抵抗 (mΩ/□)	焼成温度 (℃)
A	旭硝子	Al ₂ O ₃ 35 wt% +ホルステライト 25 wt% +BSG 40 wt%	Ag-Pd, Au	2300	5.9	7.4	2~3	850~900
B		Al ₂ O ₃ 50 wt% +BSG 50 wt%	Cu	2000	6.3	7.9	表面<25 内部<5	900~950
C		ガラス+結晶	Cu	1700~2000	3.0~7.0	5.0~5.5	2.3(表面) 2.5(内部)	900~1000
D	デュポン ジャパン リミテッド	Al ₂ O ₃ +CaZrO ₃ +ガラス	Au, Ag Ag-Pd	2100	7.9	8.0	2~20	850
E	鳴海製陶	(CaO-Al ₂ O ₃ -BSG)60 wt% +Al ₂ O ₃ 40 wt%	Ag, Ag-Pd (Cu)	2000	5.5	7.7	2.5(Cu表面) 20(Ag-Pd表面) 2.5(Ag内部)	900
F	日本電気	(PbO-BSG) 45 wt% +Al ₂ O ₃ 55 wt%	Ag-Pd	3500	4.2	7.8	3.5	900
G		(2MgO-2Al ₂ O ₃ -5SiO ₂)45 wt% +BSG 55 wt%		1500	7.9	5.0		
H		SiO ₂ 35 wt% +BSG 65 wt%		1400	1.9	3.9		
I	ノリタケ カンパニー リミテッド	Al ₂ O ₃ +ホルステライト +ガラス	Ag-Pd Au	1500	7.6	7.4	12~15 (Ag-Pd)	900
J	日立製作所	(BaO-Al ₂ O ₃ -BSG)+Al ₂ O ₃ +ZrSiO ₄	Ag-Pd	2000	5.5	7.0	20	830
K	富士通	Al ₂ O ₃ 50 wt% +BSG 50 wt%	Cu	(200 MPa) 1960	4.0	4.9	1.2	950~1050
L	松下電器産業	(PbO-BSG) 50 wt% +Al ₂ O ₃ 50 wt%	Cu	—	—	7~10	<2(表面) <4(内部)	900
M	IBM	コージェライト系	—	2000~4000	2.4~5.5	5.3~5.7	—	850~1050
N		β-スピジメン系			2~8.3	5~6.5		
O	日本特殊陶業	ZnO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (コージェライト系)	Au (Cu)	1700	3.0	4.9~5.0	3~5	900~1000
P	太陽誘電	Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ -MgO-B ₂ O ₃	Ni Cu	1500~2000 2500	5.9 4.8	6.7 7	10~15 4~8	950
Q	東芝	BaSnB ₂ O ₆	Ag-Pd,Au	2100	5.4	8.5	厚膜誘導並み	950
R	村田製作所	BaO-SiO ₂ -ZrO ₂ -SrO-B ₂ O ₃	Cu	1800	4.0	7.9	2	950~1000
S	参考	Al ₂ O ₃ 96 wt%	W	3200	7.5	9.6	—	1500~1600
T	参考	Si	—	—	3.5	—	—	—

※ 1 kgf cm = 9.8 × 10 Pa *cal/cm · sec · C = 418.6 W/m · k *BSG : Borosilicate Glass

の Ag を多層化に始めて使用し得ることを発表したこと (1985) と表面導体と内部導体を Cu と Ag の多層複合構造で実現したこと (1986) による,

草分け的仕事を評価されたものと思う。

5. 基板特性とガラスの役割り

LSI の高性能化に伴い、セラミック材料に対し、低誘電率 (ϵ)、低熱膨張係数 (α)、高熱伝導性 (k) の 3 要素が同時に求められる傾向にある。3要素の共に優れたオールマイティなセラミックスは、Table 2²⁸⁾ からもわかるように Diamond, BN に限られ、これに続いて AlN が可能性を持つに留まる。しかも低温焼成基板として使用するためには、800~1000°Cで焼成出来、かつ、アルミナのみの価格や成形性が期待出来ることが必要で、AlN は将来候補として可能性を秘めていると言える。即ち 3 要素を満足するものを、単一材料で設計することは殆ど不可能である。そこで用途的に若干制約されるが (C-MOS やメモリー用)、3要素の内、熱伝導を犠牲にし、低誘電率と低熱膨張係数を優先した低温焼成基板を設計することとなった。この場合の代表的な組成はガラス(硼硅酸ガラス等)と耐火性酸化物(アルミナ等)のコンポジット系であることは前述した通りである。以下にこの種のコンポジットに共通した基本的な組成設計思想をまとめてみた。現実には結晶相の形成等により、かなり複雑な挙動を示す場合が多い。

5.1 低誘電率

コンポジットの ϵ は夫々の構成物質の ϵ と体積分率により次式のように示される²⁹⁾。

$$\epsilon'' = \sum_i V_i \epsilon_i^n \quad (1)$$

ここで並列混合の場合 $n=+1$ 、直列混合の場合 $n=-1$ であり、Fig. 2 は 2 種のコンポジットにおける並列、直列時の ϵ の変化の様子を示したものである。実用系では並列、直列の混合系で、 $n=0$ すなわち次の対数式が適用出来、Fig. 2 の中間に位置する。

$$\log \epsilon = \sum_i V_i \log \epsilon_i \quad (2)$$

即ち、誘電率の高いアルミナ A (9.6) と低誘電率ガラス B (?) を複合する時、体積分率の増加と共に誘電率は急速に低減する(直列相に近いため)。しかし次項に示すように熱伝導性も急激に低減し両者は二律背反する関係にあることが分かる。

具体例を示すと、低誘電率化のためには誘電率の低い硼硅酸ガラス或いは石英ガラスを用いるのが望ましいことが Table 2 からも分かる。たとえば日立³⁰⁾では MgO-Al₂O₃ 系の硼硅酸ガラスとシリカ(石英ガラスと石英の混合物)を用い、 $\epsilon=4.3$

Table 2 各種材料の誘電的、熱的性質

	誘電率 (ϵ_r)	熱膨張係数 ($\alpha \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	熱伝導率 (W/m·K)
Diamond	5.7	○	1.5 ○ 2000 ○
BN (cubic)	5.6	○	— 1300 ○
BN (hex) ^a	4.0(a)	○	3.8(a) ○ 200(a) ○
BN (hex) ^c	4.4(c)	○	80(c) × 2(c) ×
SiC	40	×	3.7 ○ 490 ○
Si ₃ N ₄	6.0	○	3.0 ○ 30 ×
AlN	8.8	○	4.5 ○ 320(160) ○
BeO	6.9	○	9.0 × 370 ○
MgO	9-10	×	13.5 × 60 ○
TiO ₂	100	×	7.3 ○ 7 ×
SiO ₂ (quartz)	4.3	○	10-12 × 7 ×
SiO ₂ (glass)	3.8	○	0.55 ○ 2 ×
B/Si/O (glass)	4.1	○	3.3 ○ 1.8 ×
Cordierite (Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈)	5-6	○	1-2 ○ 1-2 ×
Mullite	6.6	○	5.5 ○ 4 ×
Polyimide	3-4	○	20-50 × 0.2 ×
Al ₂ O ₃	9.6		7.8 50(20)
Si 単結晶	12		3.5 125

● () 内は粉末法、他は結晶による。

● Al₂O₃ より優れたもの ○, × は劣る。

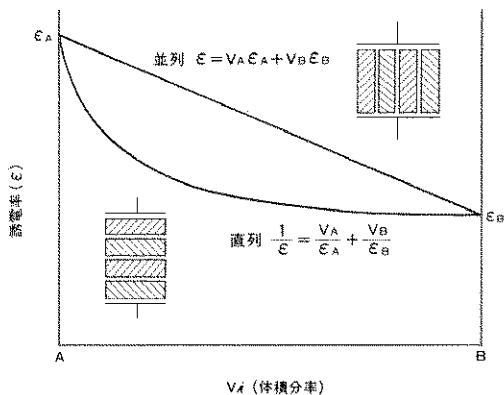


Fig. 2 2種の混合系の誘電率

~5.5で $\alpha=3\sim6\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の低温焼成セラミックスを調製した。また日電³¹⁾では硼硅酸ガラスと石英ガラスを用い、 $\epsilon=3.9$ 、 $\alpha=1.9\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を得たとの報告がある。

なお、低誘電率ガラスとしては、他にCaO-Al₂O₃系やPbO系の硼硅酸ガラスが、また酸化物セラミックスとしては、アルミナよりも低誘電率のコージェライトやムライト等が候補となる。誘電率を極端に小さくするためには、気孔の導入が考えられ、リチウム・アルミニウム・硅酸ガラスに60%の気孔を導入し、 $\epsilon=2.1$ ³²⁾を得たとの報告がある。

5.2 热伝導率

コンポジット系の热伝導率 K は誘電率の場合と同様に2つの物質が熱流に対し並列、または直列する場合、(3)または(4)式のように示される。

$$K_c = V_1 k_1 + V_2 k_2 \quad (\text{並列}) \quad (3)$$

$$K_m = \frac{k_1 k_2}{V_1 k_2 + V_2 k_1} \quad (\text{直列}) \quad (4)$$

ここで V_1 、 V_2 ならびに k_1 、 k_2 はそれぞれの物質の体積分率と热伝導率である。Fig. 3は、Al₂O₃-Silicate glassの热伝導率を示し、热伝導の良いAl₂O₃粒子は連続相(並列相)とならず、分散相(直列相)となるため、低热伝導のガラス相の介在により急激に热伝導率が低下することが分かる。

5.3 低热膨張係数

コンポジットの线热膨張係数(α)は基本的には夫々の構成物質の线热膨張係数の総和で、すなわち(4)式による加成性が成立つ。

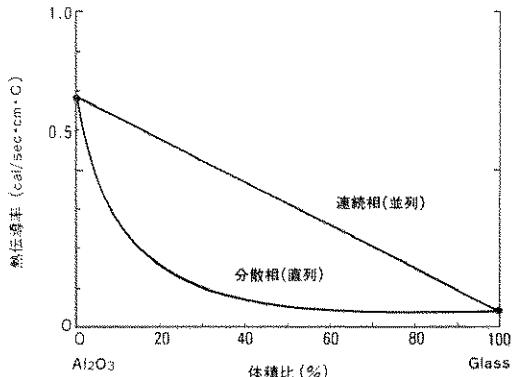


Fig. 3 Al₂O₃-Silicate glassの热伝導率 (100°C)

$$\alpha = \frac{\alpha_1 K_1 F_1 / \rho_1 + \alpha_2 K_2 F_2 / \rho_2 + \dots}{K_1 F_1 / \rho_1 + K_2 F_2 / \rho_2 + \dots} \quad (4)$$

ただし α_i は構成物質 i の线热膨張係数、 K_i 、 F_i 、 ρ_i はそれぞれの構成物質 i の体積弹性係数、重量分率、密度である。たとえばFig. 4はガラスセラミックスの一種であるCordierite (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)にMullite (3Al₂O₃·2SiO₂)を加えた場合のコンポジットの线热膨張係数の変化を示したもので、65 vol %のCordieriteと35 vol %のMulliteのコンポジットは、Siの线热膨張係数と一致することが分かる³³⁾。

なお、複合系の线热膨張係数は、焼成過程での结晶化が起らなければ、配合ガラスと酸化物セラミックスの夫々の线热膨張係数から予測出来るが、结晶化が起る場合には結晶の種類により構成ガラスの线热膨張率が極端に変化する場合が起る。例えば、コージェライトはセラミックスの中でも誘電率の低い材料として知られているが、硼硅酸ガラスとは反応し、结晶化により线热膨張係数の大きいクリストバライトが生成するため、焼結性が阻害され、また、狙いの低热膨張率も達せられない。しかし、この場合、ムライトを数%添加するとクリストバライトの结晶化が抑えられ、热膨張係数を $2.2\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ まで極端に下げられる(誘電率4.1)³⁴⁾。

これに対して、当社で開発されたLFCの場合には焼結が終了した後、アルミナとCaO-Al₂O₃系硼硅酸ガラスとの反応によりアノーサイト(CaO·Al₂O₃·2SiO₂)が一部結晶化する。このため、アルミナ($7.5\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とガラス($6\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)の

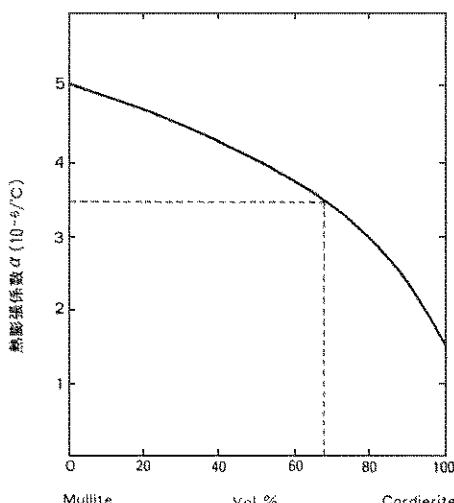


Fig. 4 Cordierite-Mullite コンポジットの熱膨張係数

加成性から予測される値 ($\alpha > 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) よりもむしろ熱膨張係数の小さい複合セラミック基板 ($5.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) が得られる。即ち、熱膨張係数の小さいアノーサイト ($4.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) の生成に帰因する。

5.4 耐湿性

硼硅酸ガラスの耐湿性は軟化点（屈伏点）に依存する。即ち、軟化点の高いガラスは一般に耐湿性に優れる。LFC の場合、高屈伏点 (730°C) の $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ ガラスを使用しており、それ自身耐湿性に優れるが、更にガラス、アルミナ、アノーサイトから成る 3 複合相が非常に緻密で、優れた耐湿性を有する (Fig. 5 は LFC のプレッシャークリック試験結果) ことが特徴である。

なお、硼硅酸ガラス (40) アルミナ (35) 系にホルステライト (25) を加え、耐湿性を向上した例の報告もある³⁵⁾。

5.5 耐マイグレーション性

高い絶縁抵抗、耐圧を得るために、3つの複合相が緻密な焼結体を作ることが不可欠である。特に Ag 系導体の場合、耐マイグレーション性が問題となるためである。Ag 導体の層間の焼結体が緻密でなく、外界湿分がマイクロクラックを通じ、浸透する場合には、電界下で湿分と反応し、 $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag}^+ + \text{O}^{2-}$ となり、陰極側に Ag が移行

する、いわゆるマイグレーションが起る (Cu 導体も、程度は少ないが $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{O}^{2-}$ による Cu のマイグレーションが起る)。しかし、湿分の浸透の恐れのない緻密体においては、Ag のマイグレーションの心配はなく、例えば LFC の場合、内層に 100 % の Ag 導体を使用しても十分な信頼性が得られる¹⁴⁾¹⁵⁾ (高温、高湿、負荷、長時間暴露後 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高電気絶縁体)。

但し、表面導体は湿分に触れる恐れがあるため、耐マイグレーション性の優れた Cu 又は Ag-Pd 等が望ましい。

6. 基板の緻密化とガラスの役割 (LFC)

導体 (Ag, Cu) を多層化した複合系の低温焼成基板の作成に当り、最も重要なことは、緻密な焼結体を得ることであることは言うまでもない。

ガラス粉末の焼結は、ガラスの粘性流動によると考えて良い。一般に焼結時の線収縮率は Frenkel の式に代表される。

$$L/L_0 = 1 - (3\gamma t)/(4a\eta)$$

但し、 L_0 ：試料の初期長さ、 L ： t 時間後の長さ、 γ ：表面張力、 a ：粒系、 η ：粘度。

低温焼成基板の緻密化のためにガラスが具備すべき重要な特性は

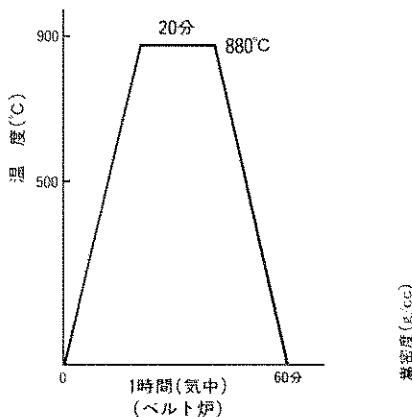
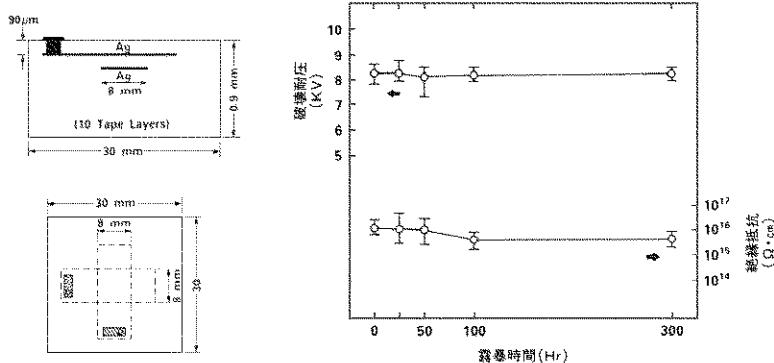
- ① 屈伏点が高いこと
- ② 他方、焼結が容易で、且つ望ましい結晶化が起こること

であると言える。なお、実際の複合ガラスセラミックスの焼成収縮には酸化物セラミックスとガラスとの反応、結晶化、セッターとの界面摩擦等が複雑に影響することを考慮しなければならない。

6.1 アルミナによるガラスの焼結促進と結晶化

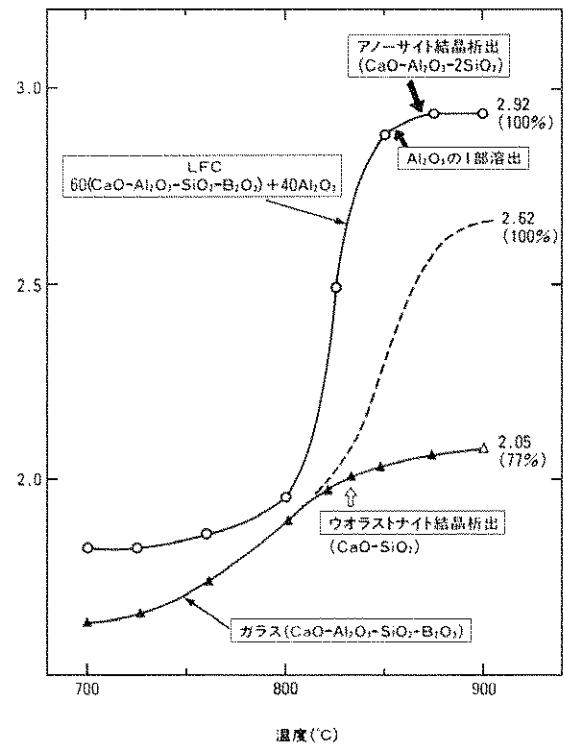
LFC は Fig. 6 の示差熱膨張変化に示したように 730°C から焼結が始まり、 800°C から 900°C の間で急速に緻密化が進み、 900°C で理論密度の 2.92 g/cc となり、焼結が完了する。

この焼結過程に於ける嵩密度の変化の様子 ($700^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$) を Fig. 7 に示した。 $800^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ で急速に緻密化することが分かる。アルミナを添加せず、ガラス ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$) のみを焼結する場合は、焼結が困難で、嵩密度は理論密度 (2.62 g/cc) の 77 % (2.02 g/cc) にしか到達



しない。この理由はウォラストナイト($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)結晶の析出が焼結途中で起り、焼結を阻害するためと考えられる。これに対してアルミナを加えたLFCの場合には、ウォラストナイトは全く析出せず、アノーサイト($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$)の結晶が、殆ど100%に緻密化した後に析出する点が大きな違いである。ガラス中とLFC中の結晶相の析出と焼結温度の関係をX線回析により調べた。前者は850°Cから後者は870°Cから結晶が析出し始めることが分かる(Fig. 8, Fig. 9)。ウォラストナイトとアノーサイトの焼結相の違いから、次の様な結論を導くことが出来る。

即ち、LFCの焼結時には、酸化物セラミックス



として加えたアルミナの一部がガラス($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$)中に溶出し(>870°C), Al_2O_3 リッチなガラス相となり、2次的にアノーサイト($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot2\text{SiO}_2$)が結晶化すると考えられる。

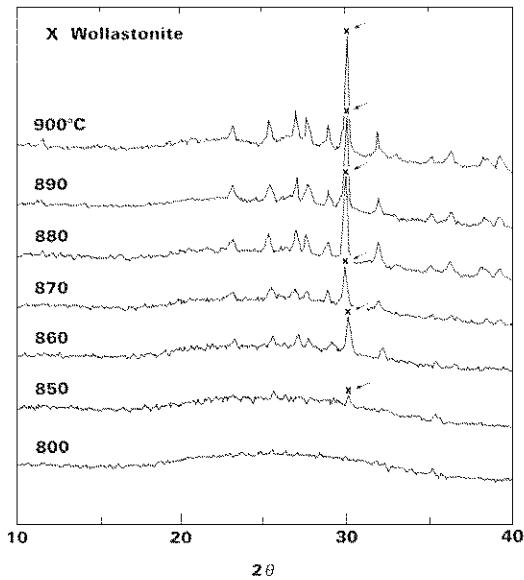


Fig. 8 ガラス ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$) のみ焼成時のウォラストナイト ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) の生成 (X 線回析) (保持時間 10 分, IR 炉, 升温 50°C/分)

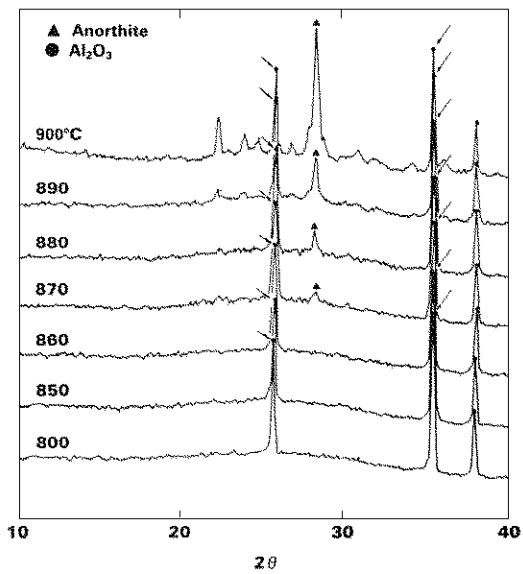


Fig. 9 LFC 中での Al_2O_3 の溶出とアノーサイトの析出 (保持時間 10 分, IR 炉, 升温 50°C/分)

Fig. 9 に於いて、900°CにおけるアルミナのX線回析強度の低下とアノーサイトの回析強度の増大とが良く符号することが分かる。

このようなアルミナの溶出はLFCの焼結が促進されることを意味する。またLFC中のアノーサイトの結晶析出は、基板の耐熱性の付与(Fig. 10中でLFCは屈服点を示さない)、熱膨張係数の低下、絶縁抵抗の向上等、LFCの優れた特性にも大きく寄与している。

6.2 ガラスの屈伏点と基板の焼成収縮開始温度

LFCは60%のガラス($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$)と40%の Al_2O_3 から成る配合組成で、焼成ゾーンはFig. 6に示すように(イ)バンアウト(ロ)焼結(ハ)結晶化の3領域から成ることが分かる。グリーンテープは、一般に10%の有機バインダーを含む。Fig. 11は当社の特殊設計によるベルト炉でのヒートパターンの一例で、880°Cまでの昇温速度が40~50°C/分と非常に早いことが分かる。燃焼性の良い有機バインダー(アクリル系)を使用した場合でも、このような高速昇温下では、200°Cから約700°Cまで重量減少が継続する。即ち、高温迄バンアウトガスが発生することになる。換言すればグリーンテープ内に700°Cまで開気孔の存在が必要であることを意味する。

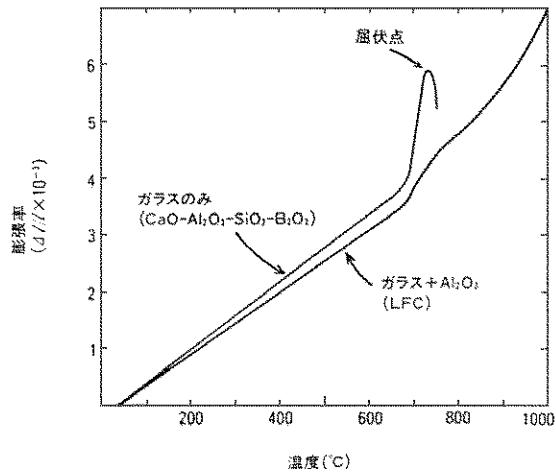


Fig. 10 LFC での結晶化による耐熱性の賦与 (示差熱膨張計)

であることを意味する。LFCの場合、焼成による収縮開始は730°Cと高く、配合ガラス($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$)の屈伏点(730°C)と良く一致することが分かる。即ち、730°Cからガラスの粘性流动による焼結が開始し、この温度までは開気孔が保持されていることを意味する。Fig. 12は700°C以下の屈伏点の低いガラスを使用する時には、ブリス

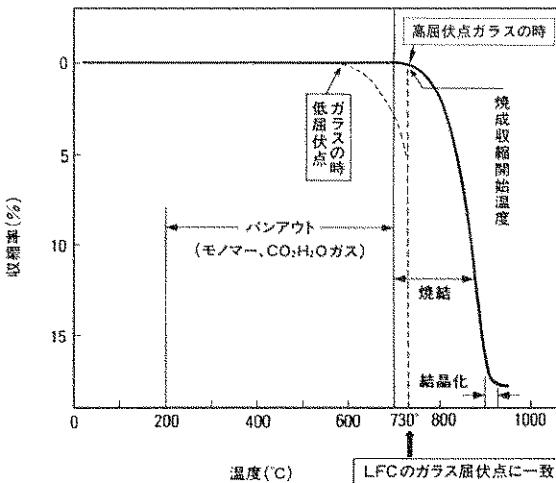


Fig. 11 LFC の焼成収縮挙動 (示差熱膨張計使用, 10°C/分)

ターが基板内に発生することを示す。即ち、ガラス内にバインダーが閉塞され、バインダーのカーボン化が起り高温(>800°C)で燃焼し、ブリスターを形成するものと考えられる。

7. LFC 基板の特徴

Fig. 13 に LFC の基板の断面構造、並びに主要材料を示した。LFC の基板の製法は、先ずガラス、アルミナの複合系混合物をドクターブレード法でグリーンテープ化した後、内層テープには 100% Ag 導体を、また最外層テープには Ag-Pd 系の導体回路と RuO₂ 抵抗(オーバーコート付き)を厚膜印刷する。次に、複数枚の印刷ずみ内層テープと最外層テープを熱間でラミネートし、約 900°C、気中で、1 時間同時焼成する。かくして、部品実装用の多層低温焼成基板(LFC)が得られる。外層に Cu 導体配線を必要とする場合には(耐ハンダ性、耐マイグレーション性が Ag-Pd より優れる)、Ag 多層基板(RuO₂ 抵抗と表面 Cu 導体との接合用ピア(Ag-Pd)を有する)を先ず 900°C で焼成した後、焼成基板の最外層に Cu 厚膜を印刷し、N₂ 中約 700°C で焼成(Cu-Ag の 799°C 共晶形成を避けるため)し、Cu 導体外層、Ag 多層 LFC 基板を製作することが可能である。

LFC の最も大きな特徴は、下記の通りである。

- (1) 100% Ag 導体(信号の高速化)の気中焼成により Ag 多層による内層化の容易形成。

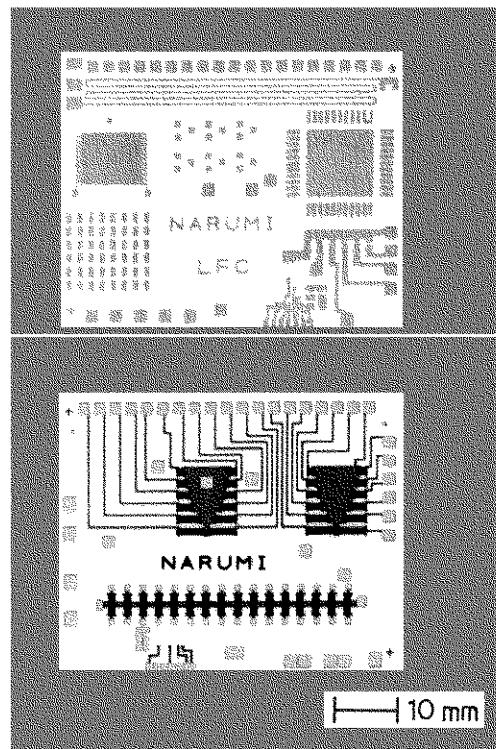
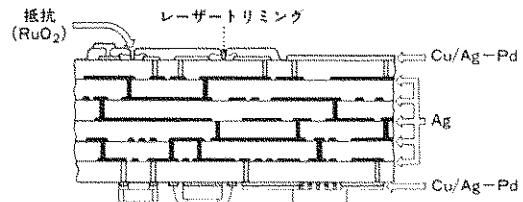


Fig. 12 Cu (外層) - Ag (内層) 抵抗付 LFC 基板



セラミック: 60% (CaO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃) + 40% Al₂O₃

導体: 外層

Cu(厚膜法、無電解法), Ag-20Pd

内層

Ag(100%)

抵抗: RuO₂

Fig. 13 LFC 基板の断面構造

- (2) 外層 Cu 導体(耐ハンダ性、ハンダぬれ性に優れる)の N₂ 中焼成による Cu-Ag 複合配線(外層 Ag-Pd 導体の時には気中同時焼成)。なおメッキによる Cu 細配線形成も可能³⁶⁾。
- (3) RuO₂ 抵抗の気中焼成による Ag 多層導体との同時容易形成。(10 Ω/□～1 MΩ/□,

- TCR < ±150 ppm/°C)
- (4) 高温、高湿、負荷、長時間試験 (65°C, 90 % RH, 48 V, 1000 Hr)による長期信頼性 の確保。
- (5) 短時間焼成による短納期、低コスト化の可能性。

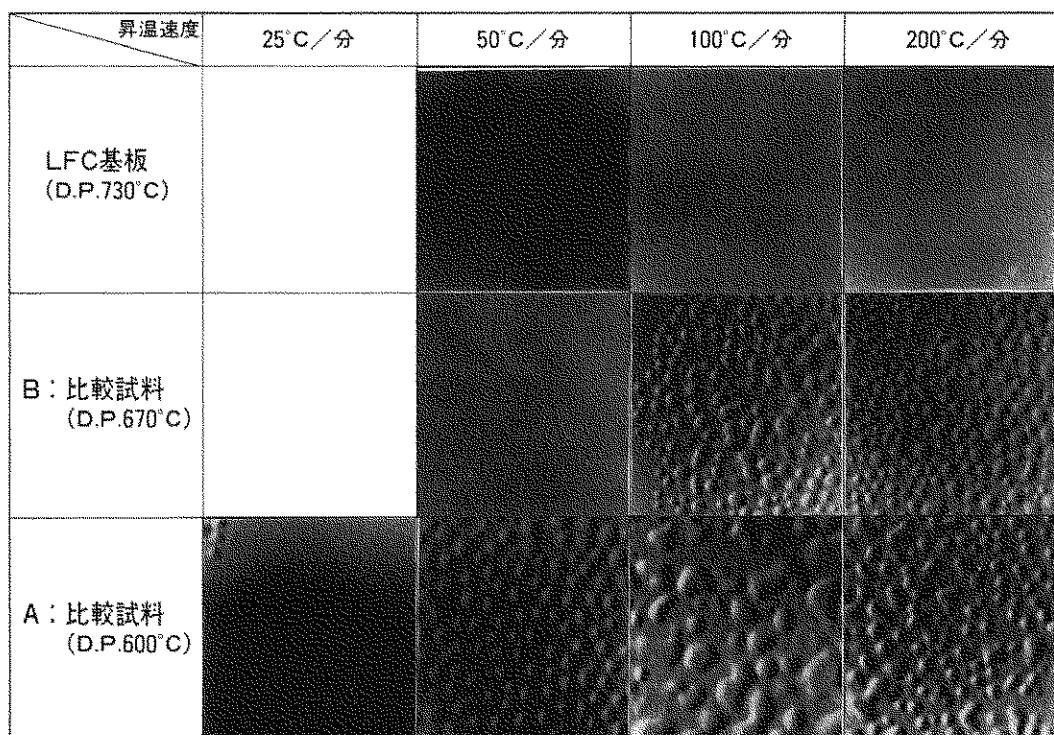


Fig. 14 昇温速度とブリスターの発生

D. P. 届伏点

Table.3 LFC 基板の特性

嵩比重	2.9 g/cm ³
抗折強度	2,000 kg/cm ²
熱膨張係数 (r.t.~250°C)	5.5 × 10 ⁻⁶ /°C
誘電率 (1 MHz)	7.7
誘電損失 (1 MHz)	3 × 10 ⁻⁴
絶縁抵抗 (100 V D.C.)	> 10 ¹⁴ Ω・cm
ヤング率	11,800 kg/mm ²
表面粗さ	0.2 μmRa
熱伝導率	0.006 cal/cm・sec・°C
導体の面抵抗	Ag (内層) 2.5 mΩ/□
	Cu (外層) 2.5 mΩ/□
	Ag-20 Pd (外層) 20 mΩ/□

LFC 基板の主なる特性ならびに Cu-Ag 複合配線 LFC 基板（抵抗付）³⁷⁾の外観写真の一例を Fig. 14, Table 3 に示した。

8. あとがき

電子機器の高性能化、小型化、多様化、低コスト化が今後一層進む中で、実基板に対し、大きな革新が求められつつある。低温焼成基板は材料選択の広さや他の部品との複合化の可能性等、対応力の広さから、長期的に見た時、次世代のセラミック基板として注目されている様子がおわかり頂けたことと思う。低温焼成基板がスーパーコンピューター用基板として登場する日もそう遠くないものと思われる。また高周波領域など信号の高速化を必要とする産業用ハイブリッド IC 基板の分野では、既に商品化、実用化も始まっている。今後、低コスト化と、高い技術的完成度が達せられ、民生分野にも参画出来ることにより本格的な拡大期の到達が期待される。この大きな主役の 1 つがガラスである。ガラスが低温焼成基板の特性、成形性、コスト、納期等に大きな影響を与えるであろうことは、本拙文からその一端をご理解頂けたものと思う。ガラス研究者とセラミック研究者が低温焼成基板での複合化に於ける様に両者の協力と努力により、低温焼成基板が名実ともに次世代基板として認知される日が遠からんことを願うものである。

参考文献

- 1) A. Dohya, K. Utsumi, "Multilayer Ceramic Substrate for Multi-Chip Packages", MRS (Tokyo), K3, 9 May 31, (1988)
- 2) 吉岡、高田、福田、小沢、森山“NEC ハイブリッド IC の高密度化技術”, NEC 技報41 [5] 82-85 (1988)
- 3) IBM, 焼結セラミックボディ, アメリカ合衆国出願番号 449564, 1974 年 5 月 6 日
- 4) 非多孔質ガラスセラミックス体, IBM, アメリカ合衆国出願番号 875703, 1979 年 1 月 19 日
- 5) 富士通, 多層セラミック回路基板, 特願 53-137710
- 6) 日電, 多層セラミック基板, 特願 55-88941
- 7) 日立, 多層回路基板とその製造方法, 特願 56-115040
- 8) N. Kamehara, K. Kurihara, N. Niwa, "Multilayer Ceramic Circuit Board with Copper Conductor" Annual Meeting of Am. Ceram. Soc., Electro. Div. (1985)
- 9) Y. Shimada, K. Utsumi, M. Suzuki, H. Takamizawa, M. Nitta, S. Yano, "Low Firing Temperature Multilayer Glass-Ceramic Substrate", IEEE 314-319 (1983)
- 10) H. Tosaki, N. Sugishita, A. Ikegami, "New Approaches to Multilayer Hybrid IC with Interlayered Resistors, ISHM 100-105 (1981)
- 11) K. Kawakami, M. Takabatake, Am. Ceram. Soc., Electronic Division Fall Meeting (1985)
- 12) T. Nishimura, S. Nakatani, S. Yuhaku, T. Ishida, "Co-Fireable Cu Multilayered Ceramic Substrate", IMC, 1986 Proceedings 249-271 (1986)
- 13) S. Nishigaki, S. Yano, J. Fukuta, M. Fukaya, T. Fuwa, "Multilayered Low Temperature-Fireable Ceramic Substrate", ISHM 225-234 (1985)
- 14) S. Nishigaki, J. Fukuta, S. Yano, H. Kawabe, K. Noda, M. Fukaya, "A New Low Temperature Fireable Ag Multilayer Ceramic Substrate Having Post Fired Cu Conductor, ISHM, 429-437 (1986)
- 15) S. Nishigaki, S. Yano, H. Kawabe, J. Fukuta, T. Nonomura, S. Hebihima "LFC-3: A New Low Temperature Multilayered Ceramic Substrate with Au (top)-Ag (internal)-Ti/Mo/Cu Conductor System", ISHM 400-407 (1987)
- 16) T. D. Thank, N. Iwase, T. Yanazawa, "BaSnBO(BO₃)₂ Ceramics-A New Substrate Material", Annual Meeting of Am. Ceram. Soc., Electro. Div. (1986)
- 17) H. Mandai, K. Sugoh, K. Tsukamoto, H. Tani, M. Murata, "A Low Temperature

- Co-Fired Multilayer Ceramic Substate Containing Cu Conductors" IMC 1986 Proceedings, 61-64 (1986)
- 18) S. Tosaka, S. Hirooka, N. Nishimura, K. Hoshi, N. Yamaoka, "Properties of a Low Temperature Fired Multilayer Ceramic Substrate", ISHM 358-362 (1984)
- 19) 柴田, 近藤, "我が社の低温焼成基板", エレクトロニクスセラミクス, 5月号 17~23(1987)
- 20) J. I. Steinberg, S. J. Horowitz, R. J. Bacher, "Low Temperature Co-Fired Tape Dielectric Materials Systems for Multiayer Interconnections", 5th European HMC Proceedings, 302-316 (1985)
- 21) W. A. Vitriol, J. I. Steinberg, "Development of a Low Temperature Co-Fired Multiayer Ceramic Technology", ISHM Proceeding, 593-598 (1983)
- 22) "本格実用期前夜を迎えた低温焼成多層基板", 日経ニューマテリアル8-3 (31), 93-103 (1987)
- 23) K. Utsumi et al., "Application Monolithic Multicomponents Ceramic Substrate for Voltage Controlled Crystal Oscillation", ISHM, 433-440 (1984)
- 24) H. C. Bhedwar et al., "Low Temterature Co-Fireable Ceramic System with Buried Resistors and Post Fired Metallization", Proceedings of 5th IMC, 86-97 (1988)
- 25) S. Tosaka, et al., "Properties of Low Temperature Co-Fired Multilayer Ceramic Substrates with Buried Passive Components, Proceedings of 5th IMC, 83-88 (1988)
- 26) N. Yamaoka, et al., "Properties of a Low Temperature Firing Multilayer Substrates with Buried Passive Components", Engineering Foundation Conference on Advanced Materials and Processers for High Density Packaging of Santa Barbara, March 20-25 (1988)
- 27) H. Tosaki, S. Suzuki, "Manufacturing Technology of Glass-Ceramic Multilayer Hybrid IC Substrate with Intergrated High Precision Resistors", Proceedings of 5th IMC, 450-452 (1988)
- 28) U. Chowdhery, W. Sleight, "Ceramic Substrates for Microelectronic Packaging", Ann. Rev. Mater. Sci. 17 323-40 (1987)
- W. D. Kingery et al., "Introduction to Ceramics", pp. 497 - 948, New York : Wiley (1976)
- 30) H. Tokai et al. ISHM, 100 (1981)
- 31) Y. Shimada et. al. IEEE, ECC Proceeding (1987)
- 32) G. Partridge; Glass Technol. 24, 293 (1983)
- 33) B. H. Mussler, M. W. Shafer. Bull. Am. Ceram. Soc. 63, 705-14 (1984)
- 34) 丹羽紘一, 第 19 回 ISHM-JAPAN 技術講演会 (1987)
- 35) K. Kawakami et. al., Am. Ceram. Soc., Electronic Division Fall Meeting (1985)
- 36) S. Nishigaki, T. Hirai, S. Yano, T. Nonomura, "Cu Plated Low Temperature Fireable Ag Muntilayered Substrate", ISHM 105-112 (1988)
- 37) 西垣, "我が社の低温焼成基板" エレクトロニクスセラミクス, 低温焼結基板特集 5月号, 57-65 (1987)

[筆者紹介]



西垣 進 (にしがき すすむ)
昭和 30 年 名古屋大学工学部応用化学科卒業
30~49 年 日本碍子㈱でペリウム関連研究
49~58 年 ソニー㈱で誘電体セラミックス関連研究
58~63 年 鳴海技術研究所㈱でエレクトロセラミックス関連研究
現 在 鳴海製陶㈱特磁本部副本部長兼鳴海技術研究所研究所長、工学博士