

# 低温焼成基板用結晶化ガラスへの 高機能性の付与

住友金属鉱山(株)電子事業本部技術センター

## Development of Crystallizable Glass for LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) with High Performance

Yoshiaki MATSUMURA, Juji ISHIGAME and Yasuhito KUDOH

*Research and Development Center, Electronics Division,  
Sumitomo Metal Mining Co., LTD.*

### Abstract

Advantages of LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) have been known as follows: (1) low resistivity metals such as gold, silver or copper can be used, (2) low dielectric constant, (3) low thermal expansion coefficient. On the other hand, mechanical strength of these ceramics are lower than that of conventional alumina substrates for electronics devices. We succeeded in developing new glass-ceramic material for LTCC, which had the bending strength of about 350MPa as high as that of conventional alumina substrates. This material consists of the crystallizable glass system ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{CaO}$ - $\text{PbO}$  system) and alumina powder as a filler, and indicates crystalline precipitates of anorthite ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) and gahnite ( $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) during firing.

がアルミナ基板よりかなり劣るという欠点がある。我々は最近、結晶化ガラスを利用し、機械的強度を電子機器用として一般に用いられている96%アルミナ基板と同等にまで高めた低温焼成基板組成を開発したので<sup>1) 2)</sup>、ここに紹介し、高強度化のメカニズムについて検討する。また、現在開発中の結晶化ガラスを利用したアルカリ、鉛フリーの基板組成、及び低誘電率の基板組成についても簡単に紹介する。

## 2. 低温焼成基板に要求される結晶化ガラスについて

低温焼成基板用の結晶化ガラスが持つべき特徴としては、

- (1) 850℃～900℃で系が焼結するのに十分な軟化流動を生じ、結晶化が終了すること、
- (2) 必要な強度を得るに十分な量の結晶が析出すること、
- (3) 熱処理後（結晶が析出した後）の熱膨張係数がシリコンに近いこと、
- (4) 耐水性、耐酸性に優れること、等を挙げることができる。

## 3. アノーサイトーガーナイト系高強度基板

上記2. に述べた条件に加えて、析出する結晶相にも熱膨張係数、誘電率がともに低いことが求められ、強度を向上させるという点からな

るべくアスペクト比の大きなものがよい。これらの点を考慮し、結晶相としてアノーサイト(Anorthite、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )が析出するホウケイ酸鉛系( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO-PbO}$ )結晶化ガラスを開発した。アノーサイトの諸特性をTable 1<sup>3) 4)</sup>に、開発した結晶化ガラスの物性をTable 2に示す。なお、結晶化温度は平均粒子径約2  $\mu\text{m}$ のガラス粉末を用いて、DSC(昇温速度:20℃/min.)により測定した。また、この結晶化ガラスを平均粒子径約2  $\mu\text{m}$ に調整後プレス成形し、900℃、20分で焼成した試料についてのSEM写真をFig.1に、粉末X線回折結果をFig.2に示す。Fig.1の長方形に

Table 1 Properties of Anorthite<sup>3) 4)</sup>

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-7}/\text{deg.}$ ) (150-700℃) | 48  |
| Dielectric constant (1MHz)                                                | 6.2 |
| Bending strength (MPa)                                                    | 190 |

Table 2 Properties of the crystallizable glass

|                                                                                                 |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Glass transition temperature (℃) (Original glass)                                               | 655  |
| Dilatometric softening point (℃) (Original glass)                                               | 687  |
| Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-7}/\text{deg.}$ ) (After crystallization, 20-400℃) | 50.5 |

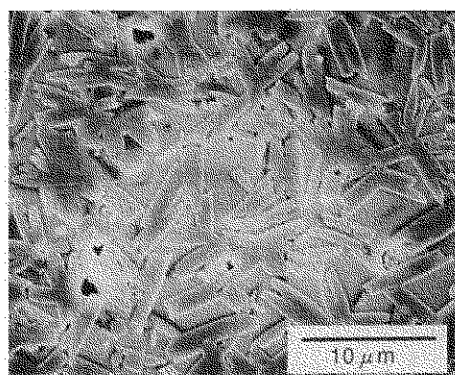


Fig.1 Scanning electron micrograph of the crystallizable glass after firing. (900℃, 20min.)

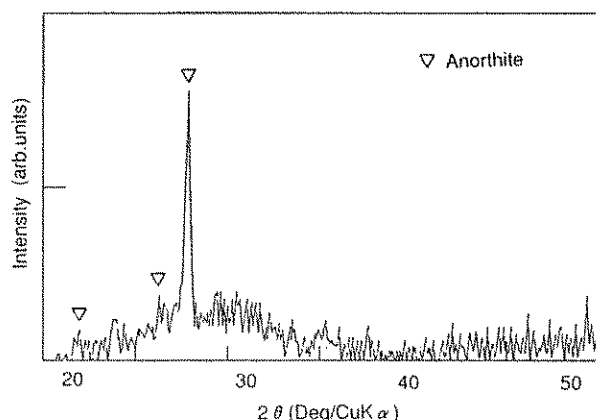


Fig.2 XRD identifications of the crystallizable glass after firing. (900℃, 20min.)

見える部分がアノサイトの結晶である。これらの図より、900℃の焼成でアスペクト比の大きなアノサイトが均等に析出する結晶化ガラスであることがわかる。

### 3.1 フィラーとしてのアルミナの役割

一般に、セラミックスのような脆性母体に異種物質粒子を分散させると、分散粒子によってクラックの伝播を阻止したり、進展方向を湾曲、偏向させたり（破壊時の表面エネルギーを増大させる）することによって破壊エネルギーを上昇させることができる<sup>51</sup>。結晶化ガラス中に析出する結晶も単純にガラスの残存量を減少させるだけでなく、フィラーとしての役割を担っている。しかし、結晶化ガラス単体ではかなりの量のアノサイトを析出させても曲げ強度で100MPa程度でしかなく、一般的なアルミナ基板の強度(300~400MPa)には程遠い。そこで、フィラーの添加が必要となるのであるが、我々はフィラーとしてアルミナを用いた。今回開発した結晶化ガラスは強度を上昇させる手段の一つとして、フィラーとしてのアルミナと結晶化ガラスとの反応を積極的に利用している。

例として、フィラーにジルコンを用いた場合とアルミナを用いた場合について述べる。Fig. 3 にそれぞれのフィラーの添加量と曲げ強度の関係、Fig. 4、5 にフィラーの添加量と各結晶相のX線強度(900℃、20分で焼成後)の関係をそれぞれ示す。曲げ強度は3点曲げ法を用い、スパン30mm、ヘッドスピード0.5mm/minの条件で測定した。図より、ジルコンを添加した系では、ジルコンの添加量にほぼ比例する形でジルコンのX線強度と曲げ強度が上昇し、(ただし、60%では焼結不良による強度低下が見られる。)アノサイトのX線強度が低下している。アノサイトのX線強度が低下するのはジルコンの添加によって相対的に結晶化ガラスの量が減ったことに起因していると考えられる。これに対し、アルミナを添加した系ではアルミナの量が増えていくと、相対的に結晶化ガラス量が減少

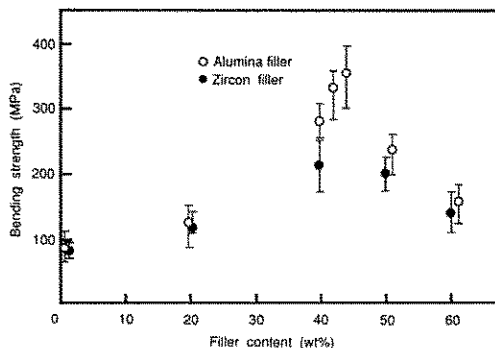


Fig. 3 Relationship between each filler content and bending strength (3-point method).

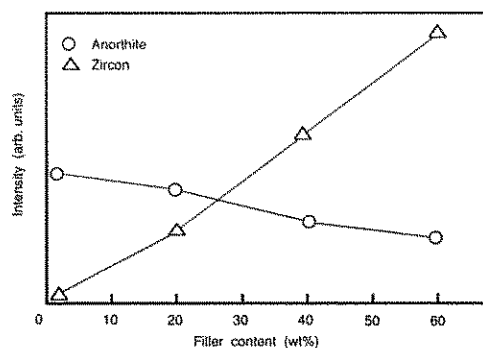


Fig. 4 Relationship between zircon filler content and XRD intensity of the samples after firing.

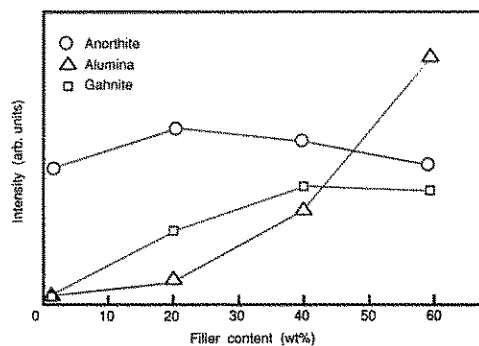


Fig. 5 Relationship between alumina filler content and XRD intensity of the samples after firing.

するにもかかわらず、アルミナ20wt%まではアノサイトのX線強度の上昇がみられる。さらに、アノサイト以外の結晶相としてガーナイト(Gahnite、 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )が析出する。Fig. 6

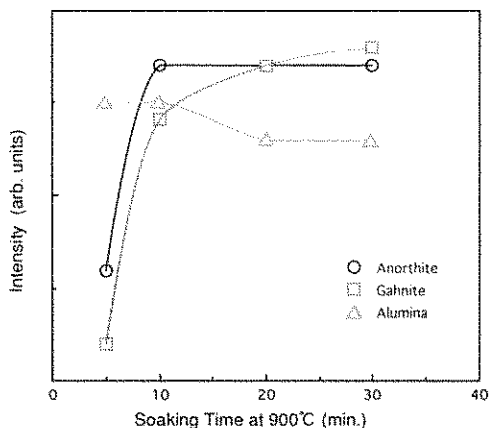


Fig. 6 Relationship between soaking time and intensity of XRD.

にアルミナをフィラーとして用いた場合の、焼成中の各結晶相のX線強度変化を示す。なお、図中の横軸は 900℃での保持時間を示す。X線強度の測定はそれぞれの保持時間で炉内より取り出して急冷した試料について行った。図より、アノーサイトのX線強度が一定になった後もガーナイトのX線強度は上昇を続ける。また、アルミナのX線強度は緩やかな減少傾向を示す。

これらの結果から、Fig. 7 に示す焼成過程が考えられる。すなわち、焼成中にフィラーとして添加したアルミナが一部ガラス中に溶解し、析出するアノーサイトの成分の一部として使用され、さらにこれらの反応によって残留するガラス組成がガーナイトを析出させやすいものへ

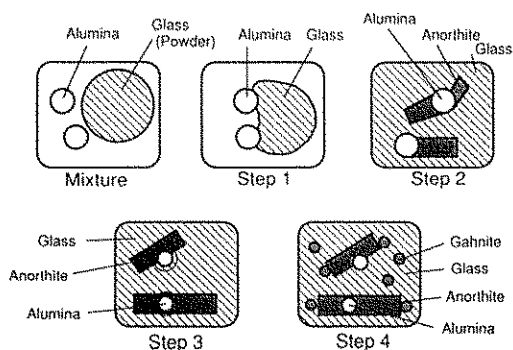


Fig. 7 Schematic illustration showing the sintering process for the anorthite- and gahnite-containing glass-ceramic system.

と変動し、ガーナイトの析出がおこると考えられる。

### 3.2 ガーナイトの役割

Fig. 3 からわかるように、アノーサイト系結晶化ガラスとアルミナの組み合わせにより、約350MPaの曲げ強度を有する低温焼成基板組成を得ることができた。このような高強度が得られた一つの理由としてガーナイト相の析出を挙げることができる。以下に、ガーナイトの効果について述べる。

まず、ガーナイトの析出によりフィラーが増加したのと同等の効果、また、残存するガラス相を減らす効果が期待できる。

次に、アノーサイトの結晶の大きさをコントロールする働きがあると考えられる。Fig. 1 のSEM写真よりわかるが、アノーサイトを単独でガラス中に析出させると、ピーク温度 900℃で20分保持する焼成条件下で約10μmまで成長する。アノーサイトの結晶がこのような大きくなると基板の表面粗度の悪化の原因となり、また、アノーサイトのへき開特性（001）に完全、（010）に良<sup>9)</sup>から、強度の低下が予想される。Fig. 8 はガラス組成中のZnOの量を変えることでガーナイトの析出量を変化させた試料（A：ガーナイト多、B：ガーナイト少）についての反射電子像である。写真中、白い部分が残存するガラス相を、黒い部分が結晶相（アルミナ、アノーサイト、ガーナイト）をそれぞれ示している。両試料ともに結晶相がガラス相によって網の目状に分断された構造を取ることがわかるが、ガーナイトの析出量が多くなるとこの網の目が小さくなる。これは、先に述べた焼成過程より、ガーナイトがアノーサイトの成長中に、残存するガラス中に析出することで、アノーサイトの成長を空間的に抑制する為であると考えられる。

以上、述べてきたように、結晶化ガラスとフィラーの反応を積極的に利用し、第二の結晶の析出を促進させながら、析出する結晶の形態を

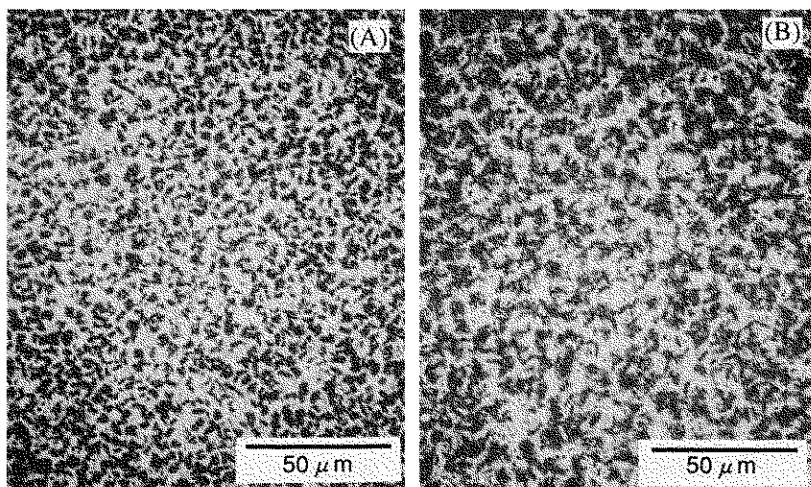


Fig. 8 Scanning electron micrographs (BE images) of the anorthite- and gahnite-containing glass-ceramic samples. Amount of the gahnite crystalline in sample (A) was more than that in sample (B).

コントロールすることによって低温焼成基板材料にアルミナ基板並みの強度を具備させることができた。

#### 4. 鉛、アルカリフリー、ガーナイト系高強度基板

Fig. 9 に示すSEM写真は、現在開発中の鉛、アルカリフリー低温焼成基板の断面である。ガラスとしては $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{ZnO}$ 系のガーナイト系結晶化ガラスを用いている。Fig. 9 中に見られる $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の比較的大きな粒子がフィラーとして用いているアルミナで、アルミナフィラーの間を埋めるように存在する微粒子が析出したガーナイトである。写真より、析出したガーナイトが非常に微細でかつ、均一に析出していることがわかる。ガラス組成やガラス粒子径の制御により、ガーナイトの析出形態をコントロールした結果、鉛、アルカリフリーの組成でも300MPa以上の曲げ強度を得ている。

#### 5. コーディライト系低誘電率基板

先に紹介した2つの基板組成は、主に強度の面での高機能化の例であるが、ここでは結晶化ガラスを利用した低誘電率化について紹介する。

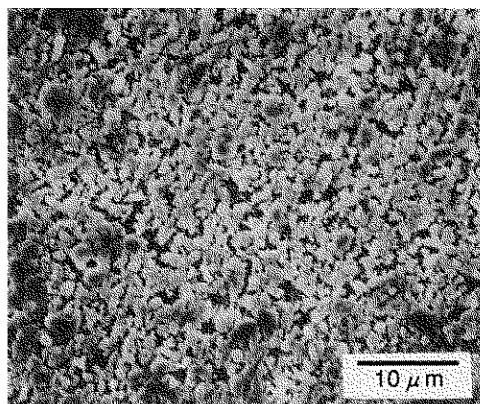


Fig. 9 Scanning electron micrograph of the gahnite-containing glass-ceramic. This material had no lead and no alkali.

我々は、コーディライト (Cordierite、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )系結晶化ガラスを利用し、誘電率を $5.5 \sim 6.0$  (1MHz)に下げた低温焼成基板組成を開発中である。この結晶化ガラスは $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系の鉛フリーガラスであり、フィラーと結晶化ガラス組成の両面からコーディライトの結晶析出をコントロールすることにより、 $900^\circ\text{C}$ の焼成温度で十分な量の $\alpha$ -型コーディライトを析出させ、かつ $\mu$ -型コーディライト

の析出を抑制することを可能としている。(μ-型コーディライトはα-型と比較して熱膨張係数、誘電率がともに高く、熱的にも不安定である。) Fig. 10に結晶化ガラスの900℃での焼成後のSEM写真を示す。長方形に見える部分が析出したコーディライトである。

## 6. おわりに

以上述べてきたように、結晶化ガラスを最適に設計することにより、低温焼成基板に高い機能を付与することができる。今後、結晶化ガラスの進化によって低温焼成基板にさらなる高機能が与えられることが、低温焼成基板の用途の拡大につながるであろう。

1954年に米国のコーニング社が結晶化ガラス

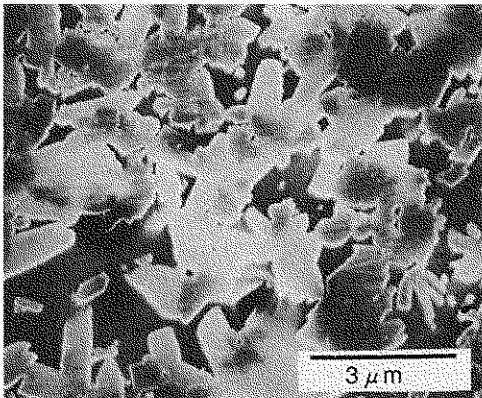


Fig. 10 Scanning electron micrograph of the cordierite-containing glass ceramic which had low dielectric constant.

の製造を発表して以来、結晶化ガラスについて数多くの研究やそれを利用した製品が発表されている。現在では結晶化ガラスは現代生活になくはならない素材へと成長した。今なお新しい要求に対して多くの機能を発揮し続ける結晶化ガラスは“古くて新しい”材料であり、まさにニューガラスにふさわしい材料と言える。

## 7. 参考文献

- 1) 石亀、工藤、五味川、松村 “低温焼成基板用高強度結晶化ガラスの開発”  
Microelectronics Symposium '93 論文集  
pp. 231-234 (1993)
- 2) Y. Matsumura, J. Ishigame, Y. Kudoh and K. Gomikawa “Development of Low Temperature Fireable Ceramic with High Strength” International Symposium on Microelectronics 1993 Proceedings  
pp. 226-231 (1993)
- 3) M. G. M. U. ISMAIL “Sol-Gel Synthesis of Characteristics”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 100[12], 1385-89, (1992)
- 4) R. A. Gdura “Anorthite Ceramic Dielectrics”, Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 50, No. 6, pp. 555-557 (1971)
- 5) 香川、八田 “セラミックス基複合材料”  
pp. 145-158 アグネ承風社 (1990)
- 6) 化学大辞典編集委員会編 “化学大辞典 2”  
p. 257 共立出版