

LTCC 用ガラスについて

日本電気硝子㈱ 技術部

馬屋原 芳夫

Glasses for Low Temperature Co-fired Ceramics

Yoshio Umayahara

Nippon Electric Glass Co., Ltd. Technical Division

1. LTCC とは

LTCC とは Low Temperature Co-fired Ceramics の略であり、低温同時焼成セラミックスと訳される。ここで言う「低温」とは、850°C から 1000°C の温度範囲のことであり、銀粉末や銅粉末の焼結温度範囲に等しい。つまり、LTCC は銀や銅と「同時」に焼成できるセラミックスであるということが出来る。なぜ銀や銅の導体が使われるかという点、これらの導体は電気抵抗が $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下と低く、回路基板、特に高周波回路基板の導体に適しているからである。アルミナ基板 (High Temperature Co-fired Ceramics, HTCC) は 1600°C で焼成されるため、同時焼成される導体には高融点のタングステンが使われる。タングステンの電気抵抗は $5.6\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であり、高周波回路では導体損失が高くなってしまふ。このような理由で焼成温度が重要であるが、この低温焼成を達成するために、結晶性または非晶質のガラス粉末とセラミック粉末の複合材料が使用される。

LTCC 材料を回路基板にするには、粉末と樹脂と溶剤を混合して、PET フィルム上にお

いて、厚さ 100~200 μm のシートに引き伸ばされる。これを乾燥、切断したものがグリーンシートと呼ばれる。このシートに銀や銅のペーストを印刷、積層して焼成すると、3次元構造の回路基板ができる。

LTCC 材料は用途により、求められる特性が異なる。高速信号配線基板には低誘電率、低誘電損失、共振現象を利用したフィルター等の部品には高誘電率、携帯端末に搭載される部品には高強度が求められる。しかし、いずれの用途においても高密度配線、積層化による小型化というトレンドは共通する。

2. LTCC 用ガラスの種類

LTCC に使用されるガラスは、大きく分けて次の 3 種類に分類される。

- ①結晶化しないガラス (非結晶性ガラス) + セラミック
- ②結晶化するガラス (結晶性ガラス) + セラミック
- ③結晶化するガラスのみ (狭義のガラスセラミック)

表 1 には代表的な LTCC 材料の組成系と特性をまとめた。表中に上の 3 つの分類についても表記している。

〒520-8639 滋賀県大津市晴嵐 2-7-1

TEL 077-537-1381

FAX 077-534-3572

E-mail: yumayahara@neg.co.jp

表1 各種 LTCC 材料の組成系と特性

組成系	分類	熱膨張係数 (ppm/°C)	誘電率	曲げ強度 (MPa)
ポロシリケートガラス+アルミナ	①	4	5.6	200
長石系ガラス+アルミナ	②	5.5~6	7.5~8	200~300
コージエライト系	③	3	5.2	210
ディオプサイド系+アルミナ	④	7.7	8.1	280
チタン酸ランタノイド系	⑤	7.9	19	250

2-1 ポロシリケートガラス+アルミナ

低誘電率のポロシリケートガラスとアルミナフィラーの組み合わせで、1980年代にスーパーコンピュータのMCM (multi-chip module: 複数のベア・チップ (封止する前の裸の半導体チップ) を基板に直接搭載し、一つの機能にまとめたもの) として開発された。使用するガラスは、もともと理化学用ガラスとして開発された経緯があるので、化学耐久性が高い。また、ガラスの熱膨張係数は3~4 ppm/°Cと低い。

ガラス粉末のみを焼成するとクリストバライトという高膨張のSiO₂結晶が析出するが、アルミナフィラーと複合すると焼成中にアルミナがガラスマトリックス中に一部拡散し、クリストバライトの析出を抑制して低膨張を維持できる¹⁾²⁾。焼成時にガラスは結晶化しないので、応力がかかった状態で再加熱すると変形する。フィラーの種類と量を調整して誘電率を5以下とした複合材料が、積層チップインダクターの絶縁体として使用されている。

2-2 長石系結晶性ガラス+アルミナ

RO-Al₂O₃-2SiO₂ (R: アルカリ土類金属, Ca, Sr, Ba) が析出する結晶性ガラスとアルミナの複合材料である。析出結晶は、Caの場合はアノーサイト、Baの場合はセルシアンと呼ばれる。Ca, Sr, Baの順に、重元素になるほど(原子番号が大きくなるほど)誘電率、熱膨張係数が増加する。ポロシリケートガラスの時と同様に、アルミナフィラーが重要な役割を果たす。ガラス単体で焼成するとウオラストナイト(CaO-SiO₂)等の結晶が析出するが、アルミナ

と複合することによりアルミナの一部分がガラス中に拡散し長石系の結晶が析出する³⁾。銀100%導体と同時焼成する場合、ガラスの軟化点が銀の焼結温度よりも高いと収縮のミスマッチで変形がおきやすい。この変形を防ぐ目的で、ガラス組成にPbO、アルカリ等を添加して軟化点を低温化することが行なわれている。

2-3 コージエライト系ガラスセラミックス

コージエライト(2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂)が析出する系でフィラーとの複合ではなく、ガラス単独で結晶化させる。コージエライトは長石系結晶とくらべて、誘電率、熱膨張係数が低いという特徴がある。しかし、ガラスの粘度が高く、結晶の析出スピードが遅いので、焼成温度での保持を数時間しなければならない。ポロシリケートガラス+アルミナとおなじく、スーパーコンピュータのMCM基板として開発された⁴⁾。ガラスセラミックスのなかでは熱膨張係数の最も低い基板が得られる。

2-4 ディオプサイド系ガラスセラミックス

ディオプサイド(CaO·MgO·2SiO₂)が析出する系である。ディオプサイド組成でもガラス化するが、結晶性が非常に強いので、量産には困難を伴う。ガラスの結晶性を弱めるため、Al₂O₃, ZnO, SrOなどを添加する場合がある。

ディオプサイドは誘電損失(tan δ)が低く、高周波で使用するデバイスに適する。アルミナ、その他のセラミックスをフィラーとするが、長石系ガラスセラミックスのように、ガラス中にフィラーの一部が拡散することはない。

2-5 チタン酸ランタノイド系ガラスセラミックス

チタン酸ランタノイド ($\text{TiO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$, Ln ; ランタノイド系金属) 結晶が析出するガラスセラミックス。チタン酸ランタノイド結晶は高誘電率 ($\epsilon=20\sim30$) であり、得られる基板はこの結晶を多く含む高誘電率基板となる。チタン酸ランタノイド結晶は負の誘電率温度係数を持つため、正の誘電率温度係数を持つアルミナセラミックフィルターと組み合わせて温度係数が0付近の材料を得ることができる。

3. ガラスの製造プロセス

3-1 溶融プロセス

ガラスの溶融プロセスでまず重要なのはガラス原料の選定である。材料設計にあわせて最適な原料を選定しなければならない。とくに不純物がどれくらい含有しているかは、最終製品の特性に大きく影響を与える。

ガラスの溶融は $1300\sim1600^\circ\text{C}$ でおこなわれる。ガラス原料が均質に溶解し、攪拌、成型が可能な温度が選択される。必要以上に温度を上げるとガラスからの揮発が多くなり、設計した組成からのずれが起こって目的の特性が得られなくなる。

溶解したガラスの冷却-成形は、水砕によりおこなわれる。水砕は溶解したガラスを水中に投入し冷却するプロセスである。熱ショックで細かく砕かれるので粉碎を容易にする効果がある。

3-2 粉碎プロセス

最終目標粒度の大小の違いにより、乾式粉碎と湿式（液中）粉碎に分かれる。

乾式粉碎ではボールミル、振動ミルなどの粉碎方式がある。ボールミルは円筒状のセラミック容器にセラミックボールと粉碎物を入れ、ミルを回転させることにより粉碎をおこなう。セラミックには一般的にアルミナ (Al_2O_3) もしくはジルコニア (ZrO_2) が用いられる。振動

ミルの場合は回転運動ではなく、振動運動を用いる。ボールミルよりも粉碎物にかかる衝撃が大きいので、短時間で粉碎が進むが、ボールや容器からのコンタミネーションも多くなる。

湿式粉碎とは、液中で粉碎物とボールを攪拌して粉碎を進める方法である。液中では粉碎に必要なエネルギーが低減するので、乾式粉碎と比較して微粉碎が可能となる。湿式粉碎にはボールミルの他に媒体攪拌ミル、ビーズミルが用いられる。媒体攪拌ミルは円筒形の固定容器に棒状の攪拌アームが取り付けられており、スラリーとボールを攪拌しながら粉碎をおこなう粉碎機である。ボールミルよりも粉碎効率が高い。ビーズミルは直径 $0.5\sim2.0\text{ mm}$ の耐磨耗性の高いセラミック小径ボール（ビーズ）を用いた粉碎機である。容器内ではディスクが高速で回転し、スラリーがビーズの充填された容器内を通過する時に衝突とせん断がおり、粉碎が進む。小径ボールを使用するので、スラリーとボールを分離するセパレータが重要となる。ボールの流出を防ぐためセパレータのギャップはボール径の $1/3$ 程度にしなければならない。

湿式粉碎で使用する液体には、水かエタノール等の有機溶媒が選択される。耐水性の高いガラスの場合は、製造コストの観点から水を使用する。ただし、ガラス組成によっては水を使用すると、ガラスの特定成分が溶出しガラス組成が変動してしまうことがある。その場合は有機溶媒を使用するとこの弊害は防ぐことができる。しかしながら、有機溶媒を使用すると、原材料費が高くなるほか、防爆設備を使用しなければならない、量産上の制約が多くなる。

4. ガラス粉末および複合粉末の評価

4-1 粒度測定

原料粉末の粒度は、グリーンシートの成形性や焼結体の強度に影響をおよぼす。また、薄いシート程、粉末の粒度を小さくしなければならない。粒度の評価は、レーザー回折法による粒

径の測定と窒素吸着による表面積の測定という原理のことなる2種類の測定が用いられる。粒子径と表面積の両方を評価することにより、正確に原料粉末の性状を把握することができる。

レーザー回折法は、粉末を水などに懸濁させ、レーザー光を照射してその散乱と回折により粒度分布を測定するものである。測定可能範囲は0.1 μm から1000 μm (1mm)と幅広い。湿式粉碎をおこなって乾燥した粉末は強く凝集している場合がある。そのため測定前に充分分散させなければ正確な粒度分布は得られない。粉末の分散は超音波攪拌器やホモジナイザーと呼ばれる分散器が用いられる。また、レーザー回折式の測定器では粒度分布を計算により求める際に試料の屈折率を入力しなければならないタイプがある。この場合、実際の屈折率と異なる値を入力すると正確な粒度分布が得られないので注意を要する。正確な屈折率がわからない場合は以下の方法をとることが有効である。屈折率を低いほうから高いほうへ変化させていくとD50値(50%粒子径)が極大値をとる。このD50値が極大になるときの屈折率を最適値とする⁵⁾。この方法によれば、ガラスとセラミックの複合粉末の測定にも、屈折率の決定を簡便におこなうことができる。

比表面積の測定には、BET法と呼ばれる窒素吸着量から計算する方法を用いるのが一般的である。低温焼成材料をグリーンシート成形する際には、バインダーを添加する。このバインダー量を決定するために比表面積値を参考にする。粒径がそろっていると仮定すれば、比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ と直径 $R(\mu\text{m})$ の間に、

$$S = 6 / (R \times \rho)$$

の関係がある(ρ は粉末の比重)。つまり、 S と R は反比例の関係にあり、D50が1 μm より小さいような場合は、粒子径のちょっとした変動でも比表面積が大きく変わる。よってサブミクロン粒子では比表面積の測定のほうが粒度の変動を捉えやすい。図1に S と R の関係をグラフに示した。

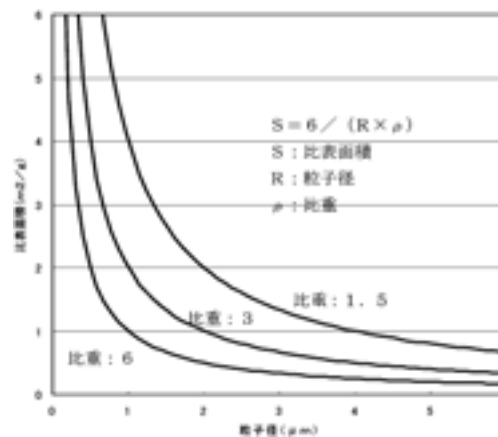


図1 粉末の粒子径と比表面積の関係

4-2 示差熱分析測定

示差熱分析測定とは、標準試料(アルミナを使用することが多い)と測定試料を同時に加熱し、熱電対により随時双方の温度を測定し、その温度差をチャートに表す分析方法である。試料の発熱、吸熱反応がピークとなって現れる。結晶性ガラス粉末ではガラスの結晶化を発熱ピークとしてとらえることができる。また、示差熱分析ではガラス転移による比熱の変化がベースラインのずれという形で示される。さらにマクロ型示差熱分析装置を用いると粉末の焼結による収縮、その後の軟化流動過程を測定することができる。よって、示差熱分析により、結晶化温度、ガラス転移点、軟化点を測定できる。ガラス転移点は粒度の影響を受けないが、軟化点、結晶化温度は粒度が細くなると、低温側にシフトする。示差熱分析で得られる軟化点は粉末の収縮過程で得られる変曲点を擬似的に軟化点と規定するため、ガラスの粒度が細くなると収縮の開始が低温化するからである。また、示差熱分析により得られるガラスの軟化点はファイバーエロンゲーション法(ASTM C338)により得られる軟化点とは一致しない。ファイバーエロンゲーション法とは、ガラスをファイバー上に加工して加熱し、自重で1mm/分の速度で伸びる時の温度を軟化点とする測定法で

ある。

4-3 組成分析測定

ガラスの品質管理は比重、熱膨張係数、示差熱分析の測定によりおこなわれるが、組成ずれや不純物の混入を厳しく管理する場合は、これらの項目に加えて、組成分析を行なう。標準試料があって、基準値からのずれを評価する場合は蛍光 X 線による比較分析を行なう。蛍光 X 線分析は、ある組成系のある特定元素について検量線を作成すれば、定量分析も高精度で行なうことができる。

標準試料や検量線がない場合は、ICP（誘導結合プラズマ分光分析）等による定量分析が行なわれる。

5. 焼結体の評価

5-1 熱膨張係数測定

粉末をプレス成型し、実際に使用される焼成プロセスにできるだけ近い条件で焼成した焼結体を試料にする。測定には熱機械分析装置を使用する。標準試料である石英ガラス（熱膨張係数 0.55 ppm/°C）と測定試料を同時に加熱し、伸びの差を差動トランスにより検出することにより試料の伸びを測定する。測定温度範囲は室温から 380°C までの平均熱膨張係数をとる。熱膨張係数が問題となるのは、LTCC 基板を樹脂基板にはんだ接続したあとの接続部のストレスや、ヒートサイクルによる基板の伸び縮みによる接続部のストレスにより、破壊に至る場合である。また、2 種類の LTCC を同一基板内に複合する場合も熱膨張係数の調整が必要である。

5-2 誘電率と誘電損失

LTCC 基板は携帯電話に代表される通信機器のモジュールとして使用されることが多く、通信周波数の高周波数化にともない、誘電特性が非常に重要になってきている。信号処理をおこなう絶縁基板では、信号の遅延をできるだけ防ぐため、低誘電率が求められる。また、コン

デンサー等の機能が基板に必要な場合は高誘電率のほうが有利である。誘電損失についてはいずれにしても低いことが望ましい。

10 MHz までの比較的低い周波数での誘電特性の測定は、基板材料の両面に電極を形成して基板の静電容量と誘電正接を LCR メーターを用いて測定する。

1 GHz 以上のマイクロ波の測定では、空洞共振器摂動法や両端短絡型誘電体共振器法（Hakki and Coleman 法）が用いられる⁶⁾。空洞共振器摂動法は共振器の内部に試料を挿入した時の共振周波数と Q 値の変化から誘電特性を求める方法である。測定周波数は共振器の共振周波数で決まるので、異なる周波数で測定をする場合はそれに相当する数の共振器が必要となる。1~5 GHz での測定に適している。

両端短絡型誘電体共振器法は測定試料である誘電体円柱と短絡金属板で共振器を構成し、その共振周波数と Q 値から誘電特性を求める方法である。測定周波数は円柱試料の大きさで決定されるので、サイズの異なる試料を用意することにより、異なる周波数での測定が可能となる。Q 値を正確に測定するためには短絡板の導体損失を厳密に求める必要がある。この方法は 1~20 GHz での測定に適している。また、この方法では共振周波数の温度係数を測定することができる。LTCC をフィルターとして使用する場合は、この温度係数が低いことが求められる。図 2 に共振周波数温度係数の測定例を示す。

30 GHz 以上の周波数はミリ波とよばれるが、この領域での誘電特性の測定方法の標準化にはまだ時間を要する。NDR ガイド（Nonradiative Dielectric Waveguide）励振による誘電体共振器を使用しての誘電特性の測定方法等が提案されている⁷⁾。

5-3 曲げ強度

携帯電話の信頼性試験では衝撃落下テストが必須項目となっている。そのため、その中に用いられる LTCC 基板はその衝撃に耐えうる強

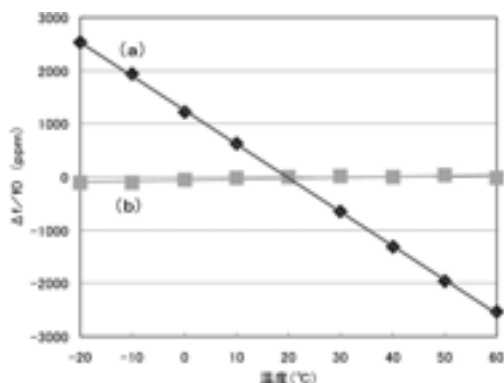


図2 共振周波数温度係数の測定例
(a) -64 ppm/°C, (b) 1.6 ppm/°C

度を持っていることが要求される。その指標には3点曲げ強度が採用されることが多い。3点曲げ強度は長方形板状試料の下面を2点で保持し、上部中央の1点から荷重をかけ、最大破壊荷重を測定してその応力を求める方法である。下部の支点間距離が長くなるほど、最大破壊過重値は小さくなる。つまり実際の基板では

サイズが大きくなるほど高強度の材料が要求される。

参考文献

- 1) 今中ら「Crystallization of Low Temperature Fired Glass/Ceramic Composite」窯業協会誌 95 [11] (1987).
- 2) 丹羽「ユーザーからみたニューガラスの利用と開発」NEW GLASS Vol. 5 No. 1 (1990).
- 3) 西垣「ハイブリッド IC用低温焼成基板とガラス」NEW GLASS Vol. 4 No. 2 (1989).
- 4) Rao R. Tummala et al. "Cosintering Process for Glass-Ceramic/Copper Multilayer Ceramic Substrate" IEEE Transaction on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology. Vol. 14, No. 4, December (1991).
- 5) 早川ら「レーザー回折・散乱法における最適屈折率の推定法」粉体工学誌 Vol. 30 No. 9 P. 652-659 (1993).
- 6) 三浦「マイクロ波誘電体の複素誘電率測定の実際」エレクトロニクスセラミクス Vol. 24 124号
- 7) 中山「高周波誘電率の測定技術」セラミックス 34 (1999) No. 8.