

ガラス・セラミックスの複合焼結および ガラスの結晶化による基板材料

Ceramics-Glass Composite Substrates Prepared by Co-sintering Process and Crystallization of Glasses

安 井 至*・柳 奉 奇**
Itaru YASUI and Bonggi RYU

導電性ペーストを印刷して低温で焼結が可能なセラミックス系基板材料は、コンピュータ用の次世代実装基板として注目されている。この研究分野は、現在ごく限られた数の研究者がいるにすぎないが、今後拡大すべき分野であると思われる。今後の材料の選択の幅を広げることが目的として、さまざまな観点から研究を行って来たので、その概要を述べて見たい。

1. は じ め に

LSI を実装するセラミックス基板の進歩は、コンピュータの高速化によって引き起こされてきたといえる。高周波デジタル信号の伝達に適した数10層からなる多層基板は、汎用されているガラス-エポキシ系の基板では作成が困難であると考えられており、セラミックスを使用した基板がその候補のひとつである。すでに、汎用コンピュータのCPU基板として、多くのセラミックス基板が採用されているが、より低価格なセラミックス基板が提供されれば、その用途は拡大するものと考えられる。当初開発されたセラミックス基板は、最終焼結温度が1200°を越すため、配線に使用する金属はタングステンなどの高融点金属に限られていたが、より低抵抗かつ細線化を考えると、金、銅、銀-パラジウムなどといった融点が比較的低い金属を使用することが望ましく、そのためには、1000°で焼結が可能となるセラミックス材料の開発が必要となった。

このような背景から、良導体ペースト、特に銅ペーストで配線パターンを印刷したグリーンシートを積層して焼結するプロセスの開発がコンピュータ各社で行われてきた¹⁻⁵⁾。材料の系列で分類を行うと、1000°で焼結が完了するために、なんらかの意味でガラス系の材料が用いられている。比較的古典的な試みとして、ガラス粉体特に、ホウケイ酸系ガラス粉体とアルミナを焼結するものがあり、その他に、結晶化しやすいガラス粉体を原料として焼結し、結果的にガラス-セラミックスの複合体を形成するものがある。

これらの基板材料に要求される特性としては、上記の低い焼結温度だけでなく、低誘電率、低熱膨張係数が

ある。低誘電率は、高周波デジタル信号の伝送路としての特性を確保するために必要であり、低膨張率は、この基板の上にシリコンチップ（ベアチップ）を直接実装するために、シリコンの熱膨張率とマッチングが取れていることから要請される特性である。一般に、焼結温度が低い材料は、化学的結合が比較的弱い材料であり、そのような材料の熱膨張率は高いことが普通である。したがって、このような材料は、いささか相矛盾する特性を満足させる必要があり、その意味で、広範な材料からの選択を試みる必要がある。一方、このような材料を必要とする領域は、高速コンピュータの他は、極端に高信頼性が要求される分野に限られるため、世界でも数社が開発を独自に行ってきたにすぎない。本研究は、先端素材の材料設計をどのように行うべきであるかといった指針を得るために、また、これまで行われてきた試みを少しでも広げる意図をもって行われたものである。すなわち、ガラス、セラミックスの領域で、このような要求を満足させる材料選択とはどのようなものであるか、また、得られた材料の特性に対して製造プロセスはどのような影響を与えるか、そして、その特性は材料の微構造によってどのように説明が可能であるかという視点から行った研究を紹介する。

2. 低温焼結基板材料に要求される物性

まず、低温焼結セラミックス系基板材料に要求される物性について、整理をしておきたい^{6)~8)}。ただし、ここで詳述する3種の特性以外にも、高い機械的強度、高熱伝導度、耐水性などの化学的特性が要求されていることは、言うまでもないことである。機械的強度は、セラミックス系材料の場合、特に構造欠陥に由来し、したがって、製造プロセスの改良によって大幅な改善が期待できること、また、高熱伝導性についても、粒界など微

*東京大学生産技術研究所 付属先端素材開発研究センター

**東京大学生産技術研究所 第4部

表 1 EPMA によるガラスおよびガラス-セラミックス複合焼結体におけるフッ素の残存量。
ただし、NaF としてガラスに添加した場合。

Sample Composition glass	starting materials [F/Si]	glass [F/Si(%)]	glass [F/Si(%)]
40SiO ₂ 40B ₂ O ₃ 10Na ₂ O10Na ₂ F ₂	0.50	0.2 (40.2)*	0.081 (16.2)* 0.014 (2.8)**
70SiO ₂ 15B ₂ O ₃ 7.5Na ₂ O7.5Na ₂ F ₂	0.21	0.14 (65.9)*	0.048 (22.9)* 0.019 (9.0)**

*, N₂ gas was introduced at 200cc/min into the furnaces for heat treatment.

**, in air

表 2 EPMA によるガラスおよびガラス-セラミックス複合焼結体におけるフッ素の残存量。
ただし、AlF₃ としてガラスに添加した場合。

Sample Composition glass	starting materials [F/Si]	glass [F/Si(%)]	glass [F/Si(%)]
60SiO ₂ 30B ₂ O ₃ 10Na ₂ O 5AlF ₃	0.25	0.011 (4.4)	0.0014 (0.56)
60SiO ₂ 30B ₂ O ₃ 10Na ₂ O 7AlF ₃	0.35	0.042 (12.0)	0.0028 (0.80)
60SiO ₂ 30B ₂ O ₃ 10Na ₂ O 10AlF ₃	0.50	0.054 (10.8)	0.00665 (1.30)

構造による影響が大きいために製造プロセスによる制御がある程度可能であることを考慮すると、材料選択という立場からは、以下の 3 種の特性をまず考慮すべきことになる。

第 1 に焼結温度であるが、最適な焼結温度は 1000° 近傍である。これは、良導体金属ペーストに使用される金属の融点よりも低く、かつ、できるだけ高い温度が望まれるからである。それは、このようなプロセスの場合には、粉体を有機バインダーと混練してグリーンシートとするが、その有機バインダーが燃焼して完全に除去されるためにもある程度の温度が必要とされるからである。

次に誘電率であるが、まず目標とされる値がアルミナの誘電率である。アルミナは通常の LSI の基板に汎用されているが、誘電率は 9~10 程度である。アルミナを使用したときの信号遅延時間は 10ns/m を超す数値であるが、誘電率が 5 の材料が使用できるならば、7.4ns/m 程度まで低減できる。

最後の熱膨張係数については、シリコンに近い熱膨張率 (31×10^{-7}) が目標値である。一方アルミナの熱膨張率は 70×10^{-7} 程度である。特に高密度化された実装には、配線とペアチップとを直接ボンディングすることが望ましく、したがって、基板とシリコンとの熱膨張率を一致させたい。

もちろん、実際の使用形態はさまざまであるから、上述のすべての特性が満足されていなければ、使用できないといったものではない。すなわち材料の持つべき究極の要求特性として、一つの目標になる値である。

3. ガラス-セラミックス複合焼結体によるアプローチ

ここでは、ガラス粉体とセラミックス粉体とを複合焼結させることによって、どのような特性の材料が得られるか、といった観点からのアプローチを記述する。特に、ガラス組成を変更することの意味、セラミックス粉体を変更することの意味について記述したい。

3.1 フッ素を含むガラスとアルミナとの焼結

ガラス-セラミックス複合焼結体の研究は、企業内における開発研究として行われており、したがって、系統的な発表があまりなされていない。ガラス組成を変更したときに、材料の特性がどのように変化するかについては、特に情報が不足していた。そこで、ここでは「ガラス成分中のフッ素はガラスを低屈折率化する」という一般的な知識を基板材料開発に適用したらどのようなかを試みた。すなわち、AlF₃、NaF といったフッ化物を添加したガラスを合成し、それらとアルミナとの複合焼結体を合成し、ガラス組成の変更による焼結体の物性変化を検討した^{9)~10)}。

このような酸化物以外のセラミックスを合成する際に特に問題となるのは、最終合成物中にどの程度添加したフッ素が残っているかということである。そこで、熱処理中のフッ素の減量を抑えるために試料の調整を窒素中に行ったが、比較のために空気中における調整も行った。フッ素の残量は、EPMA 分析によって行った。定量結果を表 1 および表 2 に示すが、空気中での処理ではフッ素量はかなり失われていること、また、使用する原料が AlF₃ であるか NaF であるかによって、残留するフッ素

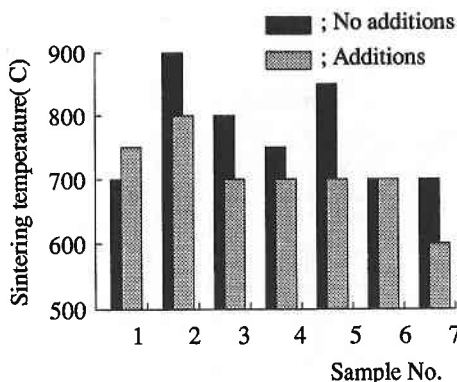


図1 フッ化物を添加した場合と無添加の場合の焼結温度（オープンポアが消滅した温度）の比較

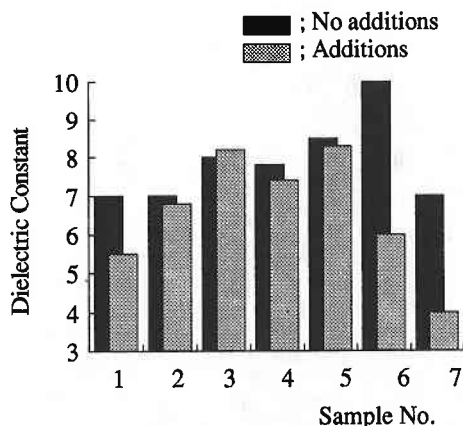


図2 フッ化物を添加した場合と無添加の場合の誘電率の比較

量は大きく異なることがわかった。すなわち、NaFの蒸気圧は AlF_3 よりも高く（NaF：1mmHg at 1350K, AlF_3 ：1mmHg at 1611K）、より減少が激しいと予測されるにもかかわらず、実際には逆の傾向を示した。これは、ガラス中でフッ素が安定に存在するためには、アルカリイオンとの相互作用を持った形が安定であることを示唆するものと思われる。しかし、最良の場合でも、フッ素の残量は配合量の1/4程度にとどまった。

次に物性を測定した。そのために合成した試料の配合組成を表3に示す。図1は、フッ素添加による焼結温度（オープンポアの消滅温度で定義した）が低下することを示し、また、図2は誘電率の変化を示すが、やはり低下する傾向を示すことがわかった。すなわち、本実験を開始する際に使用した仮説は正しいと思われたが、得られた焼結体の微細組織を詳細に検討した結果、フッ素を添加したものでは、フッ素の蒸発・脱離にともなうものと思われる気孔率の上昇が見られ、気孔率が上昇すれば焼結体の誘電率が低くなることから、今回の検討で得ら

表3 フッ化物添加試料の組成。Na₂OをNaFで置換したため、便宜上Na₂F₂という式で表現してある。

Sample Numbers	Glass composition			
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Na ₂ F ₂
No. 1	60	30	5	5
No. 2	70	15	7.5	7.5
No. 3	50	20	10	10
No. 4	50	30	10	10
No. 5	60	15	12.5	12.5
No. 6	60	10	15	15
No. 7	40	40	10	10

れた誘電率の低下の説明には、気孔率を考慮したモデル化を行う必要があることが判明した。

3.2 ガラス-シリカ複合焼結体の場合

ガラス粉体と複合焼結する結晶質セラミックス粉体としては、アルミナが最も一般的である。しかし、誘電率を考慮するとシリカが優位にある。しかし、シリカは多数の多形を有し、それらの熱膨張率が大きく異なるため、最終的に得られる焼結体の熱的特性の制御が困難になることが予測される。そこで、シリカ系の複合焼結体の特性制御を目的とした試みを行った。

まず、熱膨張率がシリカの多形によってどのような影響を受けているかを明らかにするために、ホウケイ酸系ガラスとシリカとの複合焼結体を作成した。ここで選択したシリカ源は、工業原料として入手が容易なシリカガラスと石英である。その組成および得られた各焼結体の熱膨張率を表4にまとめた。得られた焼結体の粉末X線回折像（XRD）からシリカ多形として石英の他にクリストバライトが主に観察された。そこで、あまり正確とは言えないが、それぞれの結晶相のXRD上での強度（101面の回折ピークの高さ）を測定し、各結晶の存在率を推定した。図3は横軸に結晶相の存在量（石英+クリストバライト）を縦軸に熱膨張率をとったプロットである。石英ガラスの熱膨張率はかなり低い値（ 6×10^{-7} 程度）であるので、結晶量と正の相関が見られたものの、バラバラの結果になっている。クリストバライトが析出した系の熱膨張率が高いことに着目して、石英析出量+5×クリストバライト析出量という値を算出し、この値と熱膨張率をプロットしたものが図4である。このプロットによって、すべての複合焼結体の熱膨張率が一本の直線上に乗った。すなわち、ガラス-シリカ系の複合焼結体で、低膨張率を実現するためには、クリストバライトの析出量を制御する必要があることがわかった。

そこで、クリストバライトの析出量を積極的に制御することを試みた^{11)~13)}。すなわち、石英をクリストバライトではなく、別の多形であるトリジマイトに転移さ

表 4 ガラス—シリカ系複合焼結体の組成と焼結体中における石英とクリストバライトの存在量

Samples (wt. %)	Thermal Expansion Coefficient ($\times 10^{-6}$)	Peak intensity (a.u.)	
		Quartz	Cristobalite
M0 (50Silica50Glass)	1.06	3.30	0.24
M1 (30Silica70Glass)	1.17	3.35	0.36
M2 (40Silica60Glass)	1.29	5.35	0.08
M2S2 (20Silica20Glass60Glass)	2.93	3.00	2.45
M2S4 (40Silica60Glass)	1.44	0.00	1.45
C0 (50Silica50Glass)	1.08	3.40	0.08
C1 (30Silica70Glass)	0.69	2.45	0.10
C2 (40Silica60Glass)	1.25	4.45	0.18
C2S2 (20Silica20Glass66Glass)	1.13	2.05	0.57
C2S4 (40Silica60Glass)	0.55	0.00	0.26

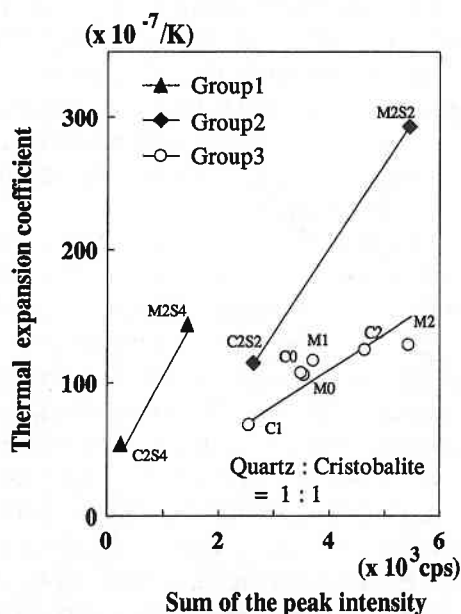
M; Glass composition of 70SiO₂20B₂O₃10Na₂OC; Glass composition of 60SiO₂30B₂O₃10Na₂O

図 3 XRDから推定した結晶相の存在量 (=石英とクリストバライトの存在量の和) と各焼結体の熱膨張率とのプロット. 正の相関は見られるが, 3 種類のデータからなることがわかる.

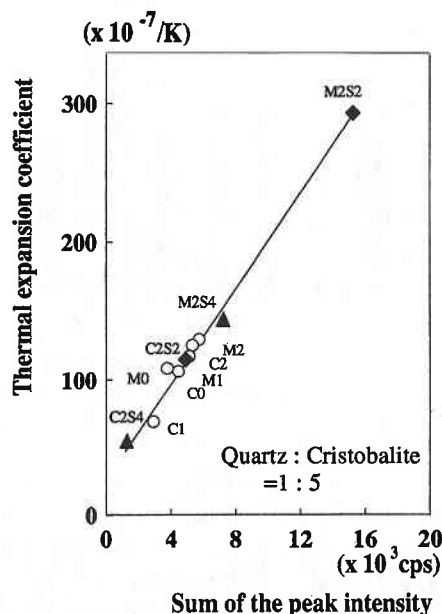


図 4 図 3 と同様ではあるが, 横軸を石英の存在量 + 5 × クリストバライトの存在量とした場合, 一本の直線で表現できることを示す.

せることによって, 膨張率を制御する試みである. トリジマイトへの相転移を加速する添加剤として, タングステン酸ナトリウムが有効であることから, これを添加したガラス—シリカ系複合焼結体を調製した. 図 5 は, タングステン酸ナトリウムの添加量とシリカ多形の存在量の関係を示す. クリストバライトを含む試料は α - β 相転移にともなう特徴的な熱膨張率の温度依存性を示す. そこで, それを表現できるパラメータを作成し, タングステン酸ナトリウム添加量に対してプロットしたところ,

15% 程度の添加が非常に有効であることを示した (図 6).

誘電率は, ナトリウムイオン添加によって増加する傾向を示す. どの程度増加するかを図 7 に示すが, 誘電率の虚数部の増加が顕著である. これは, ナトリウムイオンを添加したことにより, イオン伝導性が現れてくることと対応している. しかし, 15% 程度までの添加量であれば, それほど影響は大きくないことがわかった.

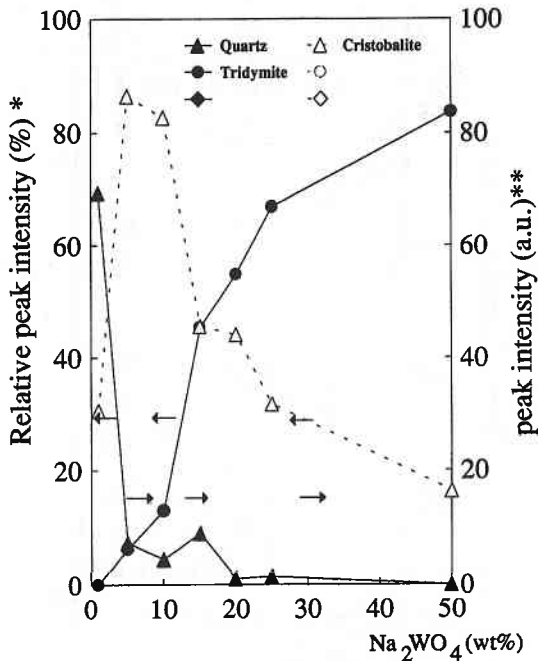


図5 ガラス-シリカ系複合焼結体におけるタングステン酸ナトリウムの添加量と密度、誘電特性の変化。

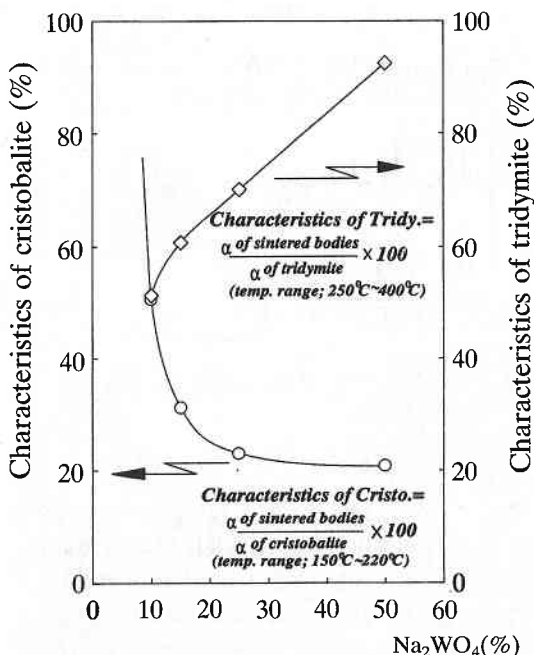


図6 タングステン酸ナトリウム添加量の変化によるガラス-シリカ系複合焼結体の熱膨張特性がトリジマイト類似あるいはクリストバライト類似となるようす。タングステン酸ナトリウムの添加により、トリジマイト類似の熱特性を示す。

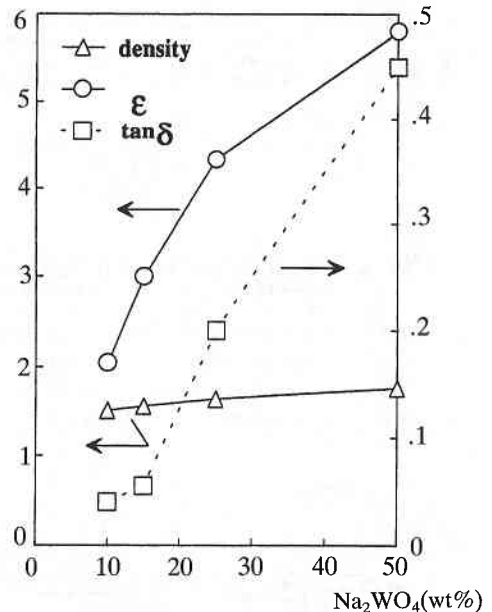


図7 タングステン酸ナトリウムの添加による密度の上昇と誘電特性の変化。特に、誘電損失が増加することがわかる。

4. ガラス粉体の結晶化による基板材料の合成

近年になって、Kummarらによって⁵⁾コーディエライト (2MgO, 2Al₂O₃, 5SiO₂) 組成のガラス粉末を焼結し、基板材料とすることが検討され、今後有望な素材として考えられている。Tummala は、コーディエライト以外にも多くの結晶化ガラス系の提案を行った¹⁴⁾。この系の材料の特徴は、ガラス-セラミックス系の材料の本質的な問題点であるガラスとセラミックス粉体との反応による微構造・物性の変化という問題がないことから、さらに検討を続けるべきであろう。

そこで、アノーサイト (CaO, Al₂O₃, 2SiO₂) 組成を選択し、検討を行った。この系は、カルシウムを含むことから、低誘電率材料としてはあまり適していないが、マグネシウム系以外にも材料の選択の幅を広げることが可能であるかの検討を行うために選択した^{15)~16)}。

その結果、使用した粉体の粒径が異なると熱膨張率がかなり異なるという意外な結果が得られた (図8)。すなわち、粒径が100ミクロンを超すような場合には、1000°で焼結したときに、他の場合と比較して熱膨張率がかなり低いことがわかった。しかし、結晶化を促進するために TiO₂ を添加すると、挙動が通常のものに近づくことがわかった。この系の材料は、上述のように低誘電体基板材料としては本質的限界があることは明らかであるから、応用面での研究を一時保留して、このような異常挙動を科学的に解明することを試みた。

そこで、ガラスブロックを作成し、それを結晶化させ

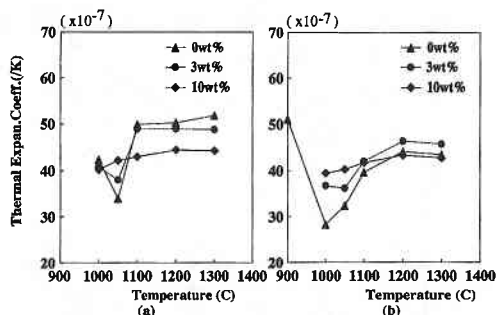


図8 アノーサイト系ガラス粉末から作成した焼結体の熱膨張。(a) は粒径が 10μ , (b) は 180μ . 1000~1050°で焼結した試料の熱膨張率がかなり低いが, 核生成剤としてTiO₂を添加すると, 一定の値を示す。

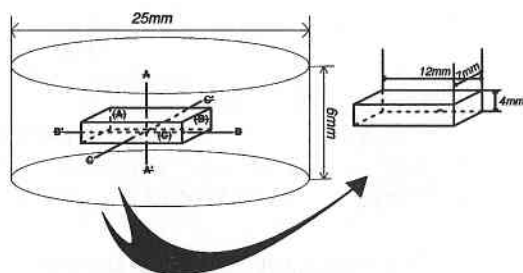


図9 アノーサイト組成のガラスブロックを結晶化させ, 熱膨張測定用試料を切り出したようす。

た試料から熱膨張率測定用の試料を図9に示すように切り出し, A-A', B-B', C-C'の方向での膨張率を測定した。添加したTiO₂量と熱膨張率の関係を図10に示す。TiO₂無添加の場合には, B-B'方向の熱膨張率が低いこと, TiO₂の添加によって, その異方性が無くなることがわかる。この熱膨張率の異方性が焼結体中にマイクロクラックを生成し, 焼結体における低い熱膨張率の原因となっていることが推定された。しかし, 等方性のガラスから得た結晶化ガラスは, 通常, 異方性を持つことはないことが知られている。そこで, この異方性の原因を解明するために, 熱膨張率測定用の試料がどのような微構造を持っているかを解析した。その結果, 結晶化した試料の表面付近は三斜晶系のアノーサイトが析出しており, 中心部では斜方晶系のアノーサイトが強い優先配向をもって析出していることが明らかになった。

結晶化によって新しい材料を合成しようとする立場からは, 結晶の配向をどのように制御するかが常に問題となる。この現象は人為的な操作なしに, 等方性の固体から異方性の固体が生成するという非常に興味深い現象であり, この現象の解明を目的とした研究を進めているところである。

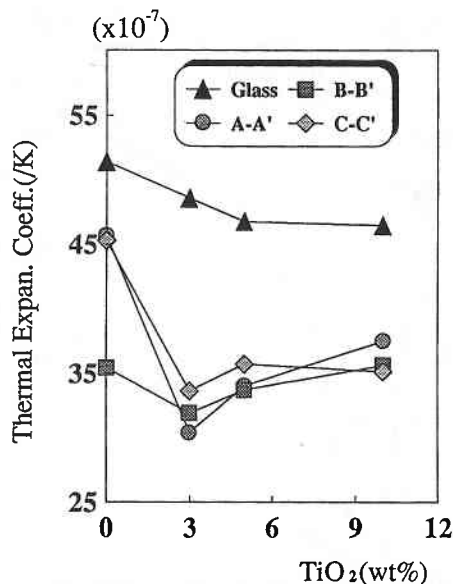


図10 図9の各方向における熱膨張率。

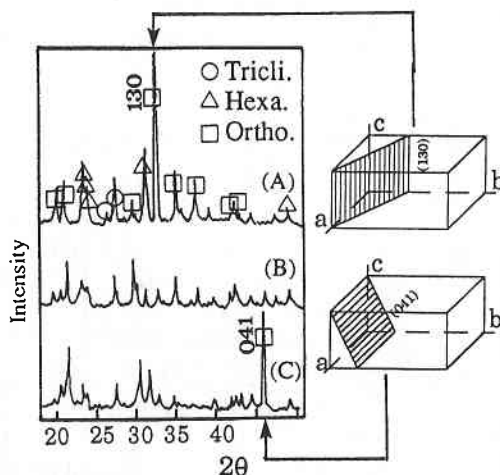


図11 析出したアノーサイト結晶が配向しているようすを示す粉末X線回折像。

5. ま と め

導電ペーストを印刷し, 1000°程度で焼結が可能なセラミックス系の素材は, 将来の実装技術にとって重要な要素技術の一つである。ここでは, ガラス-セラミックスの複合焼結体, ガラス粉末を焼結・結晶化させることによって得られる焼結体の材料の選択の幅を広げるといった観点から進めた研究について紹介した。低焼結温度, 低誘電率, 低熱膨張率といった特性をすべて満足する材料の開発は容易ではないが, 材料設計の思想を持った実験を積み重ねることによって, 最適な材料が開発されるものと信じている。また, このような研究の過程で,

新しい現象がいくつも見つかっており、次世代の高次マイクロ構造材料を製造するため有用であると考えている。

(1993年 9 月 24 日受理)

参 考 文 献

- 1) Bong-Ki Ryu, Hiroyasu Sakamura, Itaru Yasui, Journal of Ceramic Society of Japan, 101 [5], pp. 71-74 (1993)
- 2) Nikkei New Materials 1987年 8 月 3 日号, pp. 93-103
- 3) J.F. MacDowell, J. Am. Ceram. Soc. 73, [8] 2287-92 (1992)
- 4) 横内貴志男, エレクトロニック・セラミックス, Vol. 8, pp. 27-32 (1991)
- 5) A.H. Kummur, and R.R. Tummala, U.S. Patent, 4, 301-324 (1981)
- 6) Bong-Ki Ryu, Itaru Yasui, Journal of Ceramic Society of Japan, 101 [6], (1993)
- 7) 電子材料工業会編, 機能回路用セラミックス基板, 29-33 (1985)
- 8) Y. Shimada, K. Utsumi, M. Sujuki, IEEE, 314 (1986)
- 9) 安井 至: 光材料-アモルファスと単結晶 pp. 113-117
- 10) 柳 奉奇, 安井 至: 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, (1989) 京都
- 11) Gerald I. Madden and Lawrence H. Van Vlack, J. Am. Ceram. Soc. 50, pp. 414-418 (1967)
- 12) S.B. Holmquist, Am. Ceram. Soc. Bull., 37 [7], pp. 317-322 (1958)
- 13) L.E. Cross, and T.R. Gururaja, in Pro. Sympo. on Mat. Res., Vol. 72, pp. 53-65 (1986)
- 14) Rao R, Tummala J. Am. Ceram. Soc., 74[5] 895-908 (1991)
- 15) Bong-Ki Ryu, T. Kowarazaki, Itaru Yasui, Nucleation and Crystalization in Liquids and Glasses American Ceramic Society Press., Volume 30, pp. 311-316 (1993)
- 16) Itaru Yasui, Bong-Ki Ryu, Nucleation and Crystallization in Liquids and Glasses, American Ceramic Society Press, Volume 30, pp. 323-326, (1993)