研 究

アルミナの粒径とフラックスの比表面積が

アルミナ基板の焼結特性に及ぼす影響*

上 山 守**, 山 本 孝***, 岡 崎 清**

Tamotsu Ueyama, Takashi Yamamoto and Kiyoshi Okazaki: Influence of Alumina Particle Diameter and Specific Surface Area of Glass Flux on the Sintering Properties of the Alumina Substrates.

We studied the effects of alumina particle diameter and flux specific surface area on the sinterability of alumina substrate in relation with the powder packing density.

Alumina particle diameter and flux specific surface area were varied within the ranges from 0.5 to 3.6 μm and from 1 to 100 m^2/g , respectively. The larger the alumina particle diameter, the higher became the minimum sintering temperature. The minimum sintering temperature of alumina substrate decreased by about 50°C when agglomerated particles were pulverized and packing density was improved. On the other hand, the effect of flux specific surface area was insignificant on minimum sintering temperature. Saturated sintered density remained almost unchanged when the alumina particle diameter was varied.

However, it became higher when agglomerated alumina particles were pulverized. Surface smoothness was improved significantly when agglomerated particles were pulverized and hence the green sheet packing density increased.

(Received September 6, 1988)

I 緒 言

アルミナ基板の大型化(100×100 mm), 高寸法精度化(±0.3%以内)が重要になって来た。厚膜ハイブリッドIC, パッケージの大型化や製造方式の自動化に不可欠なためである。これ迄の報告^{1,2)}によれば, アルミナ基板の寸法精度はグリーンシートの粉体充填率に依存する。粉体充填率の低いグリーンシートは焼成収縮率が大きく, 焼結後に余分なボイドを形成しやすいためである。アルミナの粉体性状や, これが焼成収縮率に及ぼす影響^{3,4)}, グリーンシートの密度と焼成収縮率の関係^{1,4)}などは報告されている。しかし凝集粒子を解粒したアルミナを用いたグリーンシートでは, 知見が得られていないように思われる。本報告は凝集粒子の解粒分散技術^{5,7)}を用い, アルミナの粒径とフラックスの比表面積が, アルミナの焼結性に及ぼす影響を粉体充填率と関係づけて定量的に検討した。

II 実験方法

II-1 グリーンシートの成形と焼成方法

本実験に使用したグリーンシートの配合組成と粉体充填率は Table 1 に示した。アルミナは純度99.5%以上

の粉碎アルミナ(昭和電工)を用いた。フラックスはガラスフラックスを用いた。ガラスフラックスの組成比(%)は Al_2O_3 6.1, SiO_2 61.9, MgO 28.6, CaO 3.4 である。可塑剤はブチルベンジルフタレート(大八化学)を用いた。グリーンシートは Fig. 1 のフローダイヤグラムにより1 mm 厚さにドクターブレード成形した。凝集粒子がアルミナ基板の焼結性に及ぼす影響の検討は二種類のグリーンシートを用いて行った。従来法によりボールミルで単純混合したスラリー及び解粒分散法で混合したスラリーを各々ドクターブレード成形した二種類である。グリーンシートの製造条件の詳細は前報⁷⁾と同様である。焼結性の評価用試料は金型で打抜いた。試料寸法は34.73×42.26 mm である。グリーンシートの焼成は高速昇温炉(カンタルガ德里ウス, RT-2)で行った。焼成にあたっては最初 450°C/時 で 300°C 迄昇温し, 1 時間保持した。この工程でグリーンシートに含有されるバインダは60~70%が除去される。次いで 900°C/時 で 1200°C 迄昇温して残存するバインダの分解残渣を燃焼除去した。その後 4.5°C/分の速度で所定の温度(1450~

* 昭和63年9月6日受理。

** 相模工業大学, 〒251 藤沢市辻堂西海岸1-1-25。

*** 防衛大学校, 〒239 横須賀市走水1-10-20。

Table 1 Composition and packing density of green sheet.

Alumina particle diameter (μm)	[Weight parts]	Glass flux Specific surface area (m^2/g)	[Weight parts]	Binder [Weight parts]	Plasticizer [Weight parts]	Packing density (vol %)
0.5	96	1.0	4	6	3	60.4
"	"	20	"			59.7
"	"	100	"			58.0
0.8	96	1.0	4	6	3	61.2
"	"	20	"			60.5
"	"	100	"			58.7
1.1	96	1.0	4	6	3	62.4
"	"	20	"			61.7
"	"	100	"			59.4
1.6	96	1.0	4	6	3	62.5
"	"	20	"			62.0
"	"	100	"			59.6
3.6	96	1.0	4	6	3	64.0
"	"	20	"	"	"	63.4
"	"	100	"	"	"	61.1
*1.1	96	1.0	4	6	3	54.8
"	"	20	"	"	"	54.0
"	"	100	"	"	"	52.0

* Conventional process sheet

1650°C) 迄昇温し, 1時間保持して焼成した. 1200°C 迄の焼成プロファイルは, バインダを除去するときにはば発生する基板の膨れ, 変形, 焼成亀裂などのトラブルを回避するためである. なおこの焼成プロファイルで異状焼結はみられなかった⁴⁾.

II-2 評価方法

1) 吸水率

吸水率は(1)式により計算した.

$$\text{吸水率}(\%) = \{(W_1 - W_2)/W_2\} \times 100 \quad (1)$$

W_1 は, 蒸留水中で1時間煮沸した基板をそのまま室温迄冷却し, 付着水分を拭きとった後の基板重量である.

W_2 は前記基板の乾燥後の重量である.

2) 焼成収縮率

焼成収縮率は(2)式により計算した.

$$\text{焼成収縮率}(\%) = \{(L_1 - L_2)/L_1\} \times 100 \quad (2)$$

L_1 は, 34.73×42.26 mm の大きさに打抜かれたグリーンシートの長辺方向の長さである. L_2 は, 前記グリーンシートの焼成後の長さである.

3) 焼結密度

焼結密度は(3)式により計算した.

$$\text{焼結密度}(\text{g}/\text{cm}^3) = W_3/(W_1 - W_2) \quad (3)$$

W_1 は, II-2(1)の吸水率の項で定義した基板重量 W_1 と同一である. W_2 は前記基板の水中重量, W_3 は乾燥重量

Fig. 1 Flow diagram of the slurry and green sheet sample making process.

a) Conventional process sheet. b) Advanced process sheet.

である。

4) 表面粗さ

表面粗さは触針型表面粗さ計（東京精密，サーフコム-500A）により，中心線平均粗さ R_a を測定した。但し， $0.8\mu\text{m}$ 以上のうねりは無視した。

Ⅲ 実験結果と検討

Ⅲ-1 アルミナ粒径及びフラックスの比表面積と最低焼結温度の関係

Fig. 2 は単純混合シート（粉体充填率 54 vol% 以下）の焼成温度と吸水率の関係である。Fig. 2 に示した様に，粒径が $1.1\mu\text{m}$ と $1.6\mu\text{m}$ のアルミナに比表面積が $1\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ のフラックスを単純混合したグリーンシートは， 1450°C 焼成でいずれも 8% の吸水率を示した。これは初期焼結状態にこれらが影響を及ぼさないことを示唆している。一方，解粒シート（粉体充填率 60 Vol% 以上）では，Fig. 3 に示した様に， 1450°C 焼成基板の吸水率は，アルミナ粒径が $0.8\mu\text{m}$ では 3.5% 以下になる。しかし，アルミナ粒径が $3.6\mu\text{m}$ では 7% 以上に増加した。またフラックスの比表面積が大きくなるに従い，吸水率が増加し，焼結性が低下した。Fig. 4 はアルミナ基板に内在する開気孔が焼結により閉気孔化する様子を模形化して示した。アルミナの開気孔は，焼成温度が高くなると次第に消滅し，吸水しなくなる。この開気孔が消失する温度は，アルミナの焼結に必要な最低焼結温度と考えられる⁹⁾。換言すれば，この温度が低い程焼結性が高いといえる。Fig. 5 は，Fig. 2, 3 から求めたアルミナ粒径と最低焼結温度の関係である。Fig. 5 に示した様に，単純混合シートでは焼結性にアルミナ粒径依存性はない。一方，解粒シートの場合には，アルミナ粒径が $1.1\mu\text{m}$ の最低焼結温度は，単純混合シートのそれよりもおよそ 50°C 低い。また，焼結性には明確なアルミナ粒径依存性がみられた。単純混合シートの場合に，アルミナ粒径が焼結性にそれ程影響しない原因は以下のためと考えられる。

Fig. 2 Relationship between firing temperature and water absorption rate of 96% alumina substrate made by conventional process.

単純混合シートの場合，アルミナは粒径に関係なく，大きな凝集粒子を形成している⁹⁾。この凝集粒子は比較的低い焼成温度で，一次粒径に依存した凝集粒子内の焼結が進行する。このため焼結中期には一次粒径に関係なく，ほぼ一樣な粗大粒子に成長する。焼結後期はこの粗大粒子径に依存して焼結が進む。従って焼結駆動力は同程度となり，高温焼成域における焼結性に差がなくなる。Fig. 6 は上記の推論を確かめるために各焼結過程を SEM 観察した結果である。単純混合シートを 1450°C で焼成した基板には，大きな空孔や凝集粒子が粒内焼結した結果とおもわれる粗大粒子がみられる。しかし，解粒シートではこの現象は顕著ではない。これは単純混合シートの場合に，アルミナ粒径が焼結性にそれ程影響しない原因が凝集粒子の粒内焼結にあるとする推論を裏付

Fig. 3 Relationship between firing temperature and water absorption rate of 96% alumina substrate made by advanced process.

Fig. 4 Typical model of open and closed pore.

ける．なお比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ のガラスフラックスは Fig. 3 にみられるように、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ のそれに比べて最低焼結温度を 20°C 程高温度化した．この原因は、比表面積の大きなガラスフラックスがグリーンシートの粉体充填率を下げ⁷⁾、焼結性を低下させたためとおもわれる．

Ⅲ-2 アルミナ粒径、ガラスフラックスの比表面積と焼成収縮率

焼成収縮はアルミナ粒子が焼結反応により結合して粒子間空隙がなくなるために起こる．この場合、焼成収縮量は、焼結の駆動力と内部に閉じこめられた閉気孔内の蒸気圧が等しくなった時点で飽和する．従って焼成収縮率はグリーンシートの粉体充填率が高い（バインダと空孔の体積の総和が小さい）程小さくなる．このため結局焼成収縮率は、粉体充填率と一定の関係を持って連動する．また焼結体に残留する気孔の量によってばらつく．Fig. 7, 8 は焼成温度と焼成収縮率の関係を単純混合及び解粒シートについて検討した結果である．アルミナ粒径が $1.1 \mu\text{m}$ の場合、解粒シートの飽和焼成収縮率は単純

Fig. 5 Relationship between primary particle diameter and open pore vanishing temperature of 96% alumina substrate made by advanced process.

混合シートに比べておよそ 3% 小さい．この値は粉体充填率に換算すると 6 vol% に相当する．この 6 vol% は解粒シートと単純混合シートの粉体充填率の実測値差 (6~8 vol%) と比較的良く一致した．一方上記の飽和焼成収縮率はアルミナ粒径にはそれ程影響されない．しかし、ガラスフラックスの比表面積が大きくなると大幅に増加した．この原因は、比表面積が大きなガラスフラックスがグリーンシートの粉体充填率を顕著に低下させた⁷⁾ た

Fig. 6 SEM picture of surface of sintered alumina body.

- a) Conventional process sheet.
- b) Advanced process sheet.

Fig. 7 Relationship between firing temperature and firing shrinkage of 96% alumina substrate made by conventional process.

めと考えられる。これに対してアルミナ粒径が飽和焼成収縮率にそれ程顕著な影響を及ぼさない理由は、解粒シートでは粒径が変わっても粉体充填率がほぼ一定になるためと考えられる。

III-3 焼成温度と焼結密度の関係

Fig. 9, 10 に単純混合シート及び解粒シートの焼成温度と焼結密度の関係を示した。単純混合シートの場合には、焼結密度のアルミナ粒径依存性はみられない。この理由は、凝集粒子が比較的低温度で粒内焼結により粗大粒子化し、その後の焼結反応の進行を阻害するためと考えられる。これに比べて、解粒シートでは Fig. 10 に示されたように、焼結密度は単純混合シートより約 50°C

低い焼成温度で飽和する。またこの焼成温度は、比表面積が大きなガラスフラックス程高くなった。焼成温度が 1450°C の場合には、ガラスフラックスの比表面積が大きい程、焼結密度は低い。しかし、1500°C 以上になるとこの傾向は変わってくる。1600°C 以上ではガラスフラックスの比表面積が大きい程、焼結密度はかえって高くなる。また焼結密度は 1600~1650°C でいずれも飽和した。なお、解粒シートの飽和値は単純混合シートより高い値を示した。焼結密度の増加は、アルミナ粒径が小さい程低焼成温度域から始まり、ガラスフラックスの比表面積はあまり影響しない。上記の結果より焼結密度は低焼成温度域ではアルミナの粒径に主に影響されるが、高焼成温度域ではガラスフラックスの比表面積の影響を強く受ける。すなわち、高温焼成で到達する飽和焼結密度はガラスフラックスの比表面積でほぼ決まり、アルミナの粒径にはそれ程影響されない。これは以下の理由によると考えられる。アルミナの理論飽和焼結密度は粒径が変わっても変化しない筈である。一方ガラスフラックスの比表面積が大きくなると粉体の充填性に対する凝集粒子の影響が顕著になる。従ってグリーンシートの粉体充填率が低下する。このため結局焼結性が低下する。上記の理由により低焼成温度域では、ガラスフラックスの凝集粒子の影響が強く顕れ、焼結密度が低くなる。しかし、高焼成温度域では、このガラスフラックスは溶融してアルミナ粒子が形成する粒子間隙に浸透する。従って高焼成温度域では、ガラスフラックスは粉体充填率の低下要因でなくなる。その結果ガラスフラックスの焼結促進効果だけが顕著になる。このため飽和焼結密度は高い値に押し上げられる。Fig. 11 はアルミナ粒径と最低焼結温度における焼結密度及び飽和焼結密度の関係を示した。解粒シートの場合、最低焼結温度における焼結密度はア

Fig. 8 Relationship between firing temperature and firing shrinkage of 96% alumina substrate made by advanced process.

Fig. 9 Relationship between firing temperature and sintered density of 96% alumina substrate made by conventional process.

ルミナ粒径が大きくなると増加する。一方飽和焼結密度はアルミナ粒径の影響を殆んど受けない。

Ⅲ-4 表面粗さ

Fig. 12, 13 は単純混合シートと解粒シートの焼成温度と表面粗さの関係を示した。単純混合シートを 1450°C で焼成した基板の表面粗さは、アルミナの粒径に関係なく 0.25 μmRa を示した。この表面粗さは、焼成温度が 1600°C まではそれ程変化しない。しかし、1650°C では、0.35 μmRa と粗大化した。これに比べて解粒シートでは、Fig. 13 に示した様に、表面粗さは焼成温度とともに粗大化した。アルミナ粒径が 1.1 μm の場合、1450°C では 0.15 μmRa と小さいが、1600°C では 0.2 μmRa 、1650°C では 0.3 μmRa に粗大化した。Fig. 14 は単純混合シートの表面粗さが焼成温度とともに変化する様子を

SEM により観察した結果である。1500°C で焼成した基板には、凝集粒子が粒内焼結したとおもわれるような粒成長とガラスフラックスが溶融して抜け落ちたあととおもわれる大きな窪みがみられる。しかし、1600°C 焼成ではこのガラスフラックスが抜け落ちたような窪みは消滅し、粒成長による表面粗さの粗大化が支配的になっている。このことから Fig. 12 の低焼成温度領域にみられる基板の粗面化は、ガラスフラックスが溶融し、抜け落ちたための窪みのためと考えられる。また Fig. 13 の高焼成温度領域でみられた表面粗さの顕著な増加は粒成長が原因とおもわれる。一方単純混合シートの場合に、1600°C まで表面粗さがそれ程変化しない理由は、以下によると考えられる。比較的低焼成温度で凝集粒子が粒内焼結により適当な大きさに粒成長する。しかし、それ以後は顕著な粒成長が起こらない。一方、1650°C になると急激に表面粗さが大きくなる理由は、凝集粒子間の焼結が活発になり粒成長が顕著になるためと考えられる。従って表面が平滑なアルミナ基板は、以下の条件で得られると考えられる。粒径が小さな (1.1 μm) アルミナ比表面積とが 20 m^2/g 以下のガラスフラックスを用い、凝集粒子を解粒し、1550°C 以下で粒成長を抑制して焼成する。

Ⅳ 結 言

凝集粒子の解粒分散技術を 96% アルミナグリーンシートに適用し、アルミナ粒径とガラスフラックスの比表面積がアルミナ基板の焼結性に及ぼす影響を検討した。

- (1) 粒径が 1.1 μm のアルミナの最低焼結温度は凝集粒子を解粒するとおよそ 50°C 低温度化する。
- (2) 解粒シートの最低焼結温度は、アルミナ粒径が大きい程高温化するが、単純混合シートでは殆んど変わらない。またフラックスの比表面積の影響は少ない。
- (3) アルミナ粒径が 1.1 μm のグリーンシートの飽和焼成

Fig. 10 Relationship between firing temperature and sintered density of 96% alumina substrate made by advanced process.

Fig. 11 Relationship between alumina particle diameter and sintered density of 96% alumina substrate.

Fig. 12 Relationship between firing temperature and surface roughness of 96% alumina substrate made by conventional process.

Fig. 13 Relationship between firing temperature and surface roughness of 96% alumina substrate made by advanced process.

Fig. 14 SEM photograph of as fired surfaces of the conventional process alumina substrate.

収縮率は、凝集粒子を解粒すると3%減少する。またこの値はフラックスの比表面積が大きくなると増加する。アルミナ粒径はそれ程影響しない。

- (4)凝集粒子を解粒したアルミナは焼成温度に対して固有の飽和焼結密度を示す。この飽和焼結密度はアルミナ粒径には依存しない。しかしフラックスの比表面積が大きくなると増加する。
- (5)表面粗さが $0.25\mu\text{mRa}$ 以下の基板は、凝集粒子を解粒した粒径が $1.1\mu\text{m}$ のアルミナと比表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のフラックスを用い、 1550°C 以下で粒成長を抑制して焼成すると得られる。

文 献

- 1) 大友, 加藤, 星川: 窯業協会誌, **94** [2] (1986), 261.
- 2) T. Ueyama, H. Wada and H. Uehara: Proc. of 11th Australian Ceramic Conf. Aug (1984), 245.
- 3) 浜野, 原, 貴, 中川, 長谷川: 窯業協会誌, **94** [3] (1986), 372.
- 4) 上山, 和田, 上原: 粉体および粉末冶金, **35** [6] (1988), 526.
- 5) 浅賀, 浜野: 窯業協会誌, **83** [3] (1975), 136.
- 6) T. Ueyama, H. Wada and N. Kaneko: J. Am Ceramic Soc., **71** [2] (1988), C74.
- 7) 上山, 町井: 粉体および粉末冶金, **35** [6] (1988), 517.
- 8) T. Ueyama, H. Wada and N. Kaneko: Ferroelectrics., **68** (1986), 207.

新 入 特 別 会 員

(平成元年5月31日現在)

団 体 名	口数	所 在 地	担 当 者 名	業 務 内 容
東 洋 アルミニウム (株)	1	581 八尾市相生町4-1 0729-93-1511	岩 尾 修	アルミニウム箔, 板, 粉, ペースト, ブロンズ粉, 高純度窒化アルミニウムの製造販売
関 西 日 本 電 気 (株)	1	520 大津市晴嵐2-9-1 0775-37-2100	石 倉 修	各種半導体等電子部品製造販売
東 洋 鋼 板 (株)	1	744 下松市東豊井1296 0833-44-2542	高 木 研 一	表面処理鋼板, 住宅機器, 建材, 極薄鉄箔, 鋼箔, 硬質材料, ハードディスク用基板の製造
(株)東 富 士 製 作 所	1	410-11 裾野市千福46-1 0559-92-2155	山 岸 宣 行	電気接点, シンクロナスモーター電動タイマー
宇 部 興 産 (株) 宇部研究所	1	755 宇部市大字小串1978-5 0836-22-6124	山 田 哲 夫	プラスチック, 軽金属, 有機無機化学製品, セメント等の素材メーカーであると共に機械プラント, 電子機器, メディカル機器等の多数なシステム製品を供給する巨大な複合企業
日 本 電 気 硝 子 (株)	1	520 大津市晴嵐2-7-1 0775-37-1700	吉 川 直 廣	硝子製品製造・販売, 硝子製品製造機械・製造・販売
昭 栄 化 学 工 業 (株)	1	163 新宿区西新宿2-1-1 03-344-6661	秋 本 裕 二	電子部品用導電ペースト・抵抗ペースト・絶縁ペーストの製造販売, 各種金属粉末の製造, 販売
東 芝 硝 子 (株)	1	421-03 静岡県榛原郡吉田町川尻 3583-5 0548-32-1212	丸 山 泰 正	蛍光灯用ガラスチューブ, 電球用ガラスバルブ, 家電用ガラス製品, 体温計, 自動車ヘッドライト用ガラス
日本高周波鋼業(株)	1	100 千代田区大手町1-7-2 03-231-6797	佐 藤 穆	特殊鋼々機, 切削・塑性加工工具の製造販売, 鋳鉄鋳物の販売
第一稀元素化学工業 (株)	1	541 大阪市中央区高麗橋4-4-14 06-231-3835	梅 本 禎 親	ジルコニウム化合物・セシウム化合物・稀土類化合物製造
日 新 技 研 (株)	1	190-12 東京都西多摩郡瑞穂町箱根ヶ崎1809-1 0425-55-8020	菊 池 掟 範	新素材研究開発装置・高周波加熱電源・真空溶解装置・スパッター装置の製造販売