研 究

グリーンシートの粉体充填率とバインダ量が アルミナ基板の寸法精度、反りに及ぼす影響*

上山 守**, 山本 孝***, 岡崎 清†

Tamotsu Ueyama, Takashi Yamamoto and Kiyoshi Okazaki: Influence of Packing Density and Binder Contents of the Green Sheet on the Dimensional Stability and Warping of the Sintered Alumina Substrates.

The relations among packing density in Al_2O_3 green sheet and shrinkage, dimensional stability and warping were discussed theoretically and experimentally. Dimensional stability in Al_2O_3 substrate strongly depended on packing density of particles in the green sheet and was experimentally varied by 0.5% when the packing density was changed around 1 vol%. These experimental values were fairly agreed with those obtained by theoretical considerations. Moreover, it was found that the warping observed in the sintered substrate was caused by the difference of shrinkage in thickness direction, which was due to the variations of packing density and binder content in thickness direction. This variation could be controlled around zero using the green sheet with a packing density of above 60 vol%. We could get the Al_2O_3 substrate with high dimensional stability.

(Received March 14, 1989)

I 緒 言

アルミナ基板の大型化、高精度化が急速に進んでいる。厚膜ハイブリッド IC やパッケージの製造自動化に不可欠なためである。これまでのアルミナ基板 (50×50 mm) では、寸法精度は±0.8%程度、反りは 0.2 mm/25 mm 以下であった¹⁾。一方、これに比べて大型、高精度アルミナ基板 (100×100 mm 以上) の場合、寸法精度は±0.3% 以下、反りは 0.1 mm/25 mm 以下のものが要求されている。良く知られているように、アルミナ基板は、以下の手順で作られる。原料はαアルミナとフラックス (焼結助剤) である。これに結合剤として有機樹脂 (バインダと呼ぶ) 及び溶剤を混合してスラリーとし、ドクターブレード法でグリーンシートに成形する^{2~4)}。セラミックスでは、未焼結セラミックシートを、一般にグリーンシートと呼称する。アルミナ基板はこのグリーンシートを焼成して作る。焼成条件は、焼成温度; 1500°C~1600°C, 焼成時間; 数時間である。グリーンシートは上記の焼成条件で、通常では40~50%の体積収縮を生じそれともない反りが発生する。体積収縮量はグリーンシートの粉体充填率と密接に関係していると考えられる^{5,6)}。しかし、実際には大きな変動がみられる。また等方収縮しない場合が多い。反りが小さい、高寸法精度基板を再現性良く製造するには、焼成収縮率や反りに及ぼすグリーンシートの粉体充填率の影響を系統的、定量

的に検討する必要がある。また、このためには、グリーンシートの粉体充填率の制御技術の確立が必要である。本報ではグリーンシートのX方向とY方向及びZ方向の焼成線収縮率について、理論的実験的に検討した。X方向はグリーンシートの横方向のことであり、ドクターブレードの幅方向に対応する。Y方向はグリーンシートの縦方向すなわちシート成形時の流れ方向である。また、Z方向はグリーンシートの厚さ方向である。これら、3方向の焼成線収縮率をもとに、基板の反りを制御する方法を提案した。

II 実験方法

II-1 グリーンシートの作成

実験に使用した α アルミナ、フラックス及びバインダは Table 1 に示した。α アルミナは、純度; 99.5%以上、平均粒径; 1.1 μm の粉砕アルミナ (昭和電工) である。フラックスの重量組成は、 Al_2O_3 ; 6.1%, SiO_2 ; 61.9%, MgO ; 28.6%, CaO ; 3.4% である。上記組成の粉体を焼成温度; 1550°C で溶融、ガラス化し、水砕後ボールミルで微粉砕した。粉砕は、比表面積が各々 1.0, 20,

* 平成元年 3 月 14 日受理。

** 相模工業大学, 〒251 藤沢市辻堂西海岸1-1-25 (三菱鉱業セメント(株)セラミックス研究所併任, 埼玉県秩父郡横瀬町 2270)。

*** 防衛大学校, 〒239 横須賀市走水1-10-20。

† 相模工業大学, 〒251 藤沢市辻堂西海岸1-1-25。

Table 1 Raw materials and composition of slurry.

	Materials	Composition (wt Part)
Alumina	*AL-45R purity 99.5 wt%	96
Glass flux	Al ₂ O ₃ 6.1 wt%	4
	SiO ₂ 61.9	
	MgO 28.6	
	CaO 3.4	
Binder	Poly vinyl butyral	2-20
Plasticizer	Butyl benzil phthalate	1-10
Mixed solvent	Trichloro ethylene 60 wt%	55
	Tetra chloro ethylene 23 "	
	n-Butanol 17 "	

*Showa denko Co. Ltd.

100, 200及び 364 m²/g になるように制御した。バインダはポリビニルブチラール（積水化学製，タイプ BL-2），可塑剤はブチルベンジルフタレート（大八化学製）を用いた。スラリはボールミルで混合した。アルミナ，ガラスフラックス，バインダ，可塑剤及び溶剤をボールミルポットに採取し，解粒分散混合法で混合した。混合条件は前報^{7,8)}に従った。解粒分散法は低粘性のスラリ中で凝集粒子を一次粒子に解粒する第1段階と，シート成形に必要なバインダ及び可塑剤を追加し均一に分散させる第2段階で構成される。第2段階でバインダと可塑剤を追加するのは，グリーンシートに成形性とハンドリング性を賦与するためである。本混合法を解粒分散スラリ混合法と命名した^{7,8)}。グリーンシートは，Fig. 1 の製造工程に従い，幅：500 mm，厚さ：0.6 mm にドクターブレード法で成形した。成形条件は，ブレードギャップ：1.8 mm，成形速度：100 mm/分，乾燥は常温及び加熱乾燥の2条件とした。

II-2 焼成方法

基板は連続焼成式トンネル電気炉で焼成した。焼成は以下の手順で行った。まず，グリーンシートを 34.73×42.26 mm の寸法に金型で打抜いて焼成試料とした。この試料を 250°C の大気中で2時間焼成して脱樹脂した。次に，昇温速度：6°C/分で 300°C まで昇温し1時間保持した。この段階で，ほとんどのバインダは除去された。

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

更に，昇温速度：15°C/分 で 1200°C まで昇温して，残存するバインダ分解残渣をほぼ完全に除去した。その後，昇温速度を 4.4°C/分 に変更して，1550°C まで昇温し，1時間保持して焼結させた。冷却は炉内冷却（冷却速度：7°C/分）とした。

II-3 評価方法

(1) 粉体充填率

グリーンシートの粉体充填率は，以下の手順で計算した。グリーンシートを金型で打抜き，その重量 (W_1) を測定した。更にこの試料の水中重量 (W_2) を測定し，試料の体積 (V_1) を， $V_1 = (W_1 - W_2) \times (\text{水の密度})$ より求めた。次に，800°C で1時間焼成してバインダと可塑剤を除去し，この重量 (W_3)；アルミナとガラスフラックスの重量の和) を測定した。アルミナとガラスフラックスの真密度 (3.97と2.68) はアルキメデス法で測定した。以上より，グリーンシート中のアルミナとガラスフラックスの体積 $V_2 = (0.96 \times W_3) / 3.97$ 及び $V_3 = (0.04 \times W_3) / 2.68$ を求め，(1)式から粉体充填率を計算した。

$$\begin{aligned} \text{粉体充填率} &= (V_2 + V_3) / V_1 \\ &= \{ [(0.96 \times W_3) / 3.97] + \\ &\quad [(0.04 \times W_3) / 2.68] \} / V_1 \end{aligned} \quad (1)$$

(2) グリーンシートのバインダ，可塑剤の含有量

グリーンシートに含まれるバインダと可塑剤の総含有量 (W_4) は以下の方法で算出した。まずグリーンシートの重量 (W_1) 及び 800°C で1時間焼成した後の重量 (W_3) を測定し，重量差 ($W_1 - W_3$) より計算した。

(3) ガラスフラックスの組成分析

グリーンシートに含有されるガラスフラックスの組成は蛍光X線分析法（理学電機，モデル 3063 M）で定量分析した。フラックス中の SiO₂，MgO 及び CaO は組成比が既知の試料で検量線を作成し，比較定量した。

(4) 粒度分布と平均粒径

アルミナとガラスフラックスの粒度分布はマイクロフォートサイザ（セイシン企業，モデル SKN-500）で測定した。平均粒径は粒度累積分布曲線の50%値とした。

(5) 比表面積

アルミナとガラスフラックスの比表面積は BET 法比表面積自動測定装置（島津製作所，モデル2200）で測定した。

(6) 焼成収縮率

焼成収縮率は(2)式より計算した。試料は 34.73×42.26 mm の大きさにグリーンシートを金型で打抜いた。(2)式の L_1 と L_2 は測定試料10個の焼成前後の長辺方向の長さの平均値である。

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

(7) 反り

反りは以下の手順で測定した。まず焼成基板を2枚の定盤ではさんだ時の定盤間の間隔 (t_1) と焼成基板の厚さ

(t_2)を測定し, (t_1-t_2)を求め単位長さあたりに換算した。反りの方向は, グリーンシートのキャリヤフィルム(マイラフィルム)と接していた面(フィルム面と略称)が内側に反る場合をプラス反り, フィルム面の反対側(ブレード面と略称)が内側に反る場合をマイナス反りと定義した。

III 実験結果及び考察

III-1 粉体充填率と焼成収縮率

グリーンシートの粉体充填率と焼成収縮率の関係及び焼成収縮率の異方性を検討した。焼成収縮率の異方性はグリーンシートのX方向とY方向及びZ方向の焼成線収縮率の違いをいう。アルミナやチタン酸バリウムの場合グリーンシートの粉体充填率は凝集粒子が減少すると粉径に関係なく増加する⁷⁾。凝集粒子が解粒されると粉体充填率は60.4 vol%に収斂する^{8,9)}。この飽和値は8配位配列(単一斜列配位)した同大球の粉体充填率60.45 vol%と良く一致した¹⁰⁾。これは粉体が安定な充填状態(普通8配位配列の充填は同大球を無圧成形すると得られる最大充填状態である。)にあることを示唆している。グリーンシートの粉体充填率が60.4 vol%の場合, 残りの39.6 vol%は, バインダと可塑剤及び気孔で占められる。上記の状態は, グリーンシートが焼結した時に生じる体積収縮率が39.6 vol%になることである。この場合, グリーンシートのX, Y, Z方向の焼成収縮率を $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ とすると, 粉体充填率は次式で表される。

$$\rho_3/\rho = (1-\alpha_x) \times (1-\alpha_y) \times (1-\alpha_z)$$

焼成線収縮率は体積収縮が等方性であれば次式に変換される。

粉体充填率 $= (1-\alpha_x)^3$, すなわち $\alpha_x = 1 - \sqrt[3]{\text{粉体充填率}}$ 。従って粉体充填率が60.4 vol%の場合は, この値は約15.5%になる。前述の経過を系統的に検討するため, 粉体充填率と焼成収縮率の関係の理論式を求めた。II-3(2)で記述したように, 体積が V_1 のグリーンシート中の粉体の総重量を W_3 とすると粉体が占めるみかけの密度(ρ_3)は(3)式で示される。

$$\rho_3 = W_3/V_1 \quad (3)$$

体積が V_1 の基板の重量を W とすると, 基板の理論密度(ρ)は(4)式で示される。

$$\rho = W/V_1 \quad (4)$$

粉体充填率は(3), (4)式より(5)式で表される。

$$\begin{aligned} \rho_3/\rho &= (W_3/V_1)/(W/V_1) \\ &= W_3/W \end{aligned} \quad (5)$$

グリーンシートを焼成した時のX, Y, Z方向の焼成線収縮率を $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ とすると, 基板の焼結密度(ρ_t)は(6)式で求められる。

$$\rho_t = \rho_3 / \{(1-\alpha_x) \times (1-\alpha_y) \times (1-\alpha_z)\} \quad (6)$$

ρ_t と ρ の比(ρ_t/ρ)を γ とすると γ は(5), (6)式から

(7)式で表される。

$$\begin{aligned} \gamma &= \rho_3 / \{\rho \times (1-\alpha_x) \times (1-\alpha_y) \times (1-\alpha_z)\} \\ &= (\rho_3/\rho) / \{(1-\alpha_x) \times (1-\alpha_y) \times (1-\alpha_z)\} \end{aligned} \quad (7)$$

但し, ρ_3/ρ は粉体充填率に相当する。

ここでX方向とY方向の焼成線収縮率比(α_x/α_y)を β , X方向とZ方向の比(α_x/α_z)を δ と定義すると, (7)式は(8)式で与えられる。

$$\begin{aligned} \gamma &= (\rho_3/\rho) / \{(1-\alpha_x) \times (1-\alpha_x/\beta) \times (1-\alpha_x/\delta)\} \\ \rho_3/\rho &= \gamma \times (1-\alpha_x) \times (1-\alpha_x/\beta) \times (1-\alpha_x/\delta) \end{aligned} \quad (8)$$

従って, X方向とZ方向の焼成線収縮率比(δ)は,

$$\delta = \alpha_x / \{1 - (\rho_3/\rho) / \gamma \times (1-\alpha_x) \times (1-\alpha_x/\beta)\} \quad (9)$$

ここでX方向とY方向の焼成線収縮率が等しければ, (9)式は(10)式に変更される。

$$\delta = \alpha_x / \{1 - (\rho_3/\rho) / \gamma \times (1-\alpha_x)^2\}$$

Fig. 2は(9)式より, 計算で求めた焼成線収縮率と δ の関係である。Fig. 2の実線は, ρ_3/ρ を0.604とし, γ を0.95~1.0の間で変化させた時のX方向の焼成線収縮率と δ の関係の理論曲線である。一方, 破線は同式において γ を0.97とし, ρ_3/ρ を0.604, 0.59, 0.58, 0.57と変化させた時の理論曲線である。Fig. 3は, (8)式より計算したX方向の焼成線収縮率と ρ_3/ρ (粉体充填率)の関係曲線である。Fig. 3の実線は, $\beta=1$ (X方向とY方向が等方収縮), $\gamma=1$ とし δ を0.85~1.2の間で変化させた場合の計算で求められた関係曲線である。破線は, $\beta=0.99$ ($\beta=0.99$ はFig. 4より計算で求めたX方向とY方向

Fig. 2 Theoretical curves of shrinkage ratio vs shrinkage in x direction, $\delta = \alpha_x / \{1 - ((\rho_3/\rho) / \gamma (1-\alpha_x)^2)\}$
solid lines: $\gamma = 0.95$ to 1.0 , $\rho_3/\rho = 0.604$
broken lines: $\rho_3/\rho = 0.604$ to 0.57 , $\gamma = 0.97$.

Fig. 3 Theoretical curves of packing density vs shrinkage in x direction, $(\rho_s/\rho) = \gamma(1-\alpha_x)(1-\alpha_x/\beta)(1-\alpha_x/\delta)$. solid lines: $\delta = 1.2$ to 0.8 , $\gamma = 1$, $\beta = 1$. broken lines: $\delta = 1.2$ to 0.8 , $\beta = 0.99$, $\gamma = 0.97$.

向の焼成収縮率比 (α_x/α_y) の実測値に対応する.), $\gamma = 0.97$ ($\gamma = 0.97$ は96%アルミナ基板 (理論密度 3.91) の実測密度比 0.967 (実測焼結密度 3.78) ~ 0.972 (実測焼結密度 3.80) に対応する.) の場合について, 同様に計算により求めた関係曲線である. Fig. 4 は, X方向とY方向の焼成線収縮率の実測値を, 粉体充填率に対してプロットした結果である. 焼成収縮率の異方性が, 焼結の進行にともない変化しないと仮定した場合, Fig. 3 及び4より, X方向とY方向の焼成線収縮率比 (β) は, 0.99である. また, X方向とZ方向の焼成線収縮率比 (δ) は, γ が0.97の場合には, 1.15である. 即ち, X方向の焼成線収縮率は, Z方向と比較して 1.15倍大きい. X方向の

Fig. 4 Experimental values of shrinkage in x and y directions vs packing density. white circles: shrinkage in x direction. black circles: shrinkage in y direction.

焼成線収縮率がY方向より小さく, 且つZ方向の焼成線収縮率がX, Y方向よりも小さくなったのは, 以下のように考えると説明できる. ドクターブレード成形の場合, グリーンシートは先端部及び両端部から乾燥が始まり, 外形枠を形成する. この場合, 外形枠はX及びY方向の乾燥収縮を妨害する. 従ってX方向の粉体充填率はY方向に比べて高くなる. 一方スラリー中の粉体粒子 (アルミナとガラスフラックス) は乾燥収縮に際して, キャリヤフィルムとの間で摩擦応力が生じる. この応力は, 乾燥にともなうX及びY方向での粉体粒子の移動を妨害する. 一方, Z方向ではこの応力は生じない. 従ってZ方向では粉体は緻密に充填する. しかし, X, Y方向では緻密化が進まない. このためX, Y方向の粉体の粉体充填率は, Z方向に比べて低くなる. これらの結果として, X方向の焼成収縮率がY方向より小さくなり, Z方向はX, Y方向より小さくなったものと考えられる. 焼結密度及び粉体充填率が, X方向の焼成線収縮率の変動に及ぼす影響は Fig. 2 より読み出せる. すなわち3%の γ の変化は, 1%の変動をもたらす 2 vol% の粉体充填率の変動は, 0.9% の変動を生じさせる. ところで, 一般にアルミナ基板を焼成する場合, 以下の理由により焼結密度は, 普通, 1%前後の変動がある. 即ちよく知られているように, 従来の焼成炉は, 性能, 構造などの原因により, 炉内温度が炉内位置で, また時間的にかなり大きく変動する. また, 原料によっても, 粉体の粒径, 比表面積が変動するために焼結性が変わり, 焼結密度が変動する. 従って, これらを配慮すると, 焼結基板の寸法精度を $\pm 0.3\%$ 以下に制御するためには, 粉体充填率はすくなくとも ± 0.3 vol% 以下で制御することが必要である.

III-2 粉体充填率と焼結基板の反り

グリーンシートを焼成する時に発生する, 焼結基板の反りは, 原料粉 (アルミナ, フラックス) の粉体物性やグリーンシートの特性に影響されると考えられている. 本項では, 粉体充填率と反りの関係を検討した. 粉体充填率が異なる2種類のグリーンシートは, フラックスの比表面積を変えることにより製造した. Fig. 5 は, 粉体充填率が57と61 vol%のグリーンシートを, 1550°Cで焼成した時の, X方向の反りの形状を示した. 粉体充填率が61 vol%のグリーンシートは, 比表面積が 20 m²/g のガラスフラックスを用いて作成した. また, 57 vol%のグリーンシートは, 比表面積が 364 m²/g のガラスフラックスを用いて作成した. アルミナ含有量は96%である. 反りは, いずれも基板の端部ほど大きくなった. またフィルム面を巻き込む方向に発生した. この反りは, ブレード面を下にして焼成すると, 上にして焼成した場合の1/2以下になった. 粉体充填率が高いグリーンシート (比表面積が20 m²/g のガラスフラックスを使用) の場合, 反りは 0.03 mm/cm であった. 基板の反りは, グリーン

Fig. 5 Profiles of warp in x direction of Al_2O_3 substrate sintered at 1550°C using two kinds green sheet with different packing density.

arrow a: green sheet with a packing density of 57 vol%

arrow b: green sheet with a packing density of 61 vol%

シートのフィルム面とブレード面の焼成収縮率差により発生すると考えられる。そこで、焼成収縮率差が生じる原因を確かめ、上記の実験結果を説明するため、以下の検討を行った。まず第一にグリーンシートの厚み方向の粒度分布及び組成の影響を検討した。これらが焼成収縮率差をひきおこす原因になると考えられたためである。具体的には以下の実験を行った。グリーンシートのフィルム面とブレード面を、各々、 $200\mu\text{m}$ ずつ削り、この切削粉を 800°C で 1 時間焼成して焼成粉とした。 800°C の焼成は、バインダと可塑剤を完全に除去することにある。Fig. 6 は焼成粉の粒度分布、Table 2 は組成の定量分析結果である。粒度分布及びフラックスの組成比は、フィルム面、ブレード面とも配合原料と同一であった。上記の実験を行った理由はアルミナやガラスフラックスには粗大粒子や微粉が含まれているので、沈降したり、浮き上がったたりして厚み方向で粒度分布や組成に偏りを生じる

Fig. 6 Particle size distribution in the film and blade layers. white and black circles: particles in the blade and film side layers, respectively, $\text{SPA}=364\text{ m}^2/\text{g}$ white and black triangles: particles in the blade and film-side layers, respectively, $\text{SPA}=20\text{ m}^2/\text{g}$, SPA =specific surface area.

Table 2 Comparison of composition in starting materials, film and blade sides layers after sintering.

	Starting composition	Film side layer	Blade side layer
Al_2O_3	96.06	96.05	96.06
SiO_2	2.54	2.55	2.54
MgO	1.20	1.20	1.20
CaO	0.20	0.20	0.20

ことが予想されたためである。以上の結果より、反りの発生がグリーンシートの厚み方向の粒度分布や組成の偏りによるものではないことがわかった。そこで、反りの発生のもう一つの原因と考えられるグリーンシートの内部応力について検討した。Fig. 7 は、常温乾燥及び加熱乾燥 (120°C) したグリーンシートを、 1550°C で焼成した時の基板の反りの測定結果である。グリーンシートはフィルム面を上にして焼成した。常温乾燥したグリーンシートの反りは、シート中央部の場合、ガラスフラックスが $20\text{ m}^2/\text{g}$ では $0.05\text{ mm}/\text{cm}$ 、 $364\text{ m}^2/\text{g}$ では $0.11\text{ mm}/\text{cm}$ であった。一方、加熱乾燥したグリーンシートでは、各々 $0.01\text{ mm}/\text{cm}$ 及び $0.04\text{ mm}/\text{cm}$ と小さくなった。これに比べて、シートの両端部の場合には、反りは前者で約 0.2 及び $0.24\text{ mm}/\text{cm}$ 、後者では 0.02 及び $0.17\text{ mm}/\text{cm}$ であった。通常、グリーンシートの内部応力は、強制乾燥するほど、またグリーンシートの両端部程大きくなると予想された。しかし、実験結果は Fig. 7 にみられる様に、反りは加熱乾燥シートよりむしろ常温乾燥シートの方がシート両端部でも大きい。以上の実験より、グリーンシートに残留する内部応力が基板の反りに及ぼす影響は小さいと考えられる。乾燥条件の影響が、グリーンシートの両端部で特に大きく現れたのは以下の理由

Fig. 7 Warping at the edge and central area in green sheet white circles: green sheet containing the glass flux with a specific surface area of $364\text{ m}^2/\text{g}$ black circles: green sheet containing the glass flux with a specific surface area of $20\text{ m}^2/\text{g}$ H. Dry and R. Dry: drying at 120°C and drying at room temperature.

Fig. 8 Warping at the edge and in the central area as a function of packing density.
white circles: at the edge area
black circles: at the central area.

によると考えられる。すなわち、乾燥によりシートの両端部に形成された外形枠が乾燥収縮を妨げる。この影響により、シートの幅方向では粉体充填率に偏りが生じる。外形枠が形成される原因はグリーンシートが両端部から乾燥するためである。一方、加熱乾燥の場合には、この外形枠はそれ程顕著に影響しない。この原因は、ステリが高温のために低粘度化していること及び外形枠が熱軟化しているためと考えられる。以上の結果からグリーンシートに残留する内部応力は、基板の反りにそれ程影響しないと考えられる。そこで、次に粉体充填率と反りの関係を検討した。Fig. 8 はグリーンシートの粉体充填率と反りの関係を示した。粉体充填率は比表面積が異なるガラスフラックスを用いることで変化させた。粉体充填率が低いグリーンシート程基板の反りが大きく、またグリーンシートの両端部程大きくなった。以上の結果より、基板の反りはグリーンシートの粉体充填率に密接に関係していることがわかった。そこで、以下の項では粉体充填率の影響を検討した。

III-3 グリーンシートの粉体充填率と反り

グリーンシートの粉体充填率の厚さ方向の変化を測定し、反りに及ぼす影響を検討した。0.6 mm 厚さのグリーンシートのフィルム面とブレード面をスクレーパで研削し、フィルム面、中心層、ブレード面に3分割（シート厚さは 0.2 mm）した。この3枚のシート各々のグリーン密度を測定した。次にこのシートを 800°C で1時間焼成して焼成粉とした。この焼成粉の重量を測定し、(1)式により粉体充填率を計算した。Fig. 9 はグリーンシートのフィルム面からの距離と、粉体充填率の関係を示した。粉体充填率は、グリーンシートの中心層が高くフィルム面が最も低かった。フィルム面とブレード面の粉体充填率の差は、加熱乾燥シートの場合には 0.8 vol% であった。一方、常温乾燥の場合には 2 vol% と倍以上も大きかった。この粉体充填率差は、Fig. 3 の $\gamma=0.97$, $\delta=1.15$ として得られた理論曲線から各々焼成収縮率差に換算すると 0.4 及び 0.9% である。従って、反りの原因

Fig. 9 Packing density as a function of distance from film side surface for a green sheet with a specific surface area of 20 and 364 m²/g.
white circles: drying at 120°C
black circles: drying at room temperature.

は、グリーンシートの厚さ方向の粉体充填率差にあると結論できる。また、常温乾燥シートを焼成した時の反りは加熱乾燥シートの場合より大きくなったこと (Fig. 7) と良く符合した。フィルム面とブレード面間の粉体充填率差は、粉体充填率が低いグリーンシート（比表面積が大きなガラスフラックスを使用）程大きくなった。これは粉体充填率が低いシート程、反りが大きくなることであり Fig. 7, 8 の結果と良く一致した。Fig. 10 は、加熱乾燥シート（アルミナ含有量；96%，ガラスフラックス；比表面積が 364 m²/g の粉体を使用）のフィルム面とブレード面を研削してから焼成した場合の研削量と反りの関係を示した。加熱乾燥シート（比表面積が 364 m²/g）の反りは、そのまま焼成した場合には 0.16 mm/cm (0.8 mm/50 mm) になった。一方、グリーンシートのフィルム面を研削したシートの場合には、反りが急激に減少し、研削量が 0.1 mm 以上では 0.02 mm/cm まで減少した。一方、ブレード面を研削したシートでは、反りは逆に一

Fig. 10 Warping of sintered substrate vs scraping content from green sheet in the case of sintering after scraping at film and blade side layers in green sheet dried in hot air.
white circles: blade-side layer
black circles: film-side layer.

Fig. 11 SEM photograph of surfaces of the film- and blade-side of green sheet.

度増加した。しかし、研削量が0.1 mm 以上になると次第に小さくなった。以上の結果より、ドクターブレード成形したグリーンシートは、極く表面近傍、特にフィルム面近傍が低粉体充填率層になっていると推測された。そこで、これを確かめるために、グリーンシートのフィルム面とブレード面の表面をSEM観察した。Fig. 11はその結果である。図に示したように、フィルム面がブレード面に比べて空隙が多く低充填率層になっていた。フィルム面で粉体充填率が低くなったのは、Ⅲ-1項で詳述した原因と同一と考えられる。すなわち、グリーンシートが乾燥収縮する時に、粉体粒子がキャリアフィルムとの間で摩擦応力を受ける。この応力の影響で粉体粒子は緻密化が妨げられる。一方、ブレード面で粉体充填率が低下したのは、以下の理由によると考えられる。乾燥により形成された外形枠や表面被膜が、ブレード面近傍の乾燥収縮を妨害する。このため、X、Y方向の粉体粒子は緻密化が妨害される。以上の結果より、基板の反りは、グリーンシートの厚み方向の粉体充填率差が原因と結論された。従って、反りの少ない基板は、粉体充填率が高く、厚さ方向の粉体充填率差が小さいグリーンシートを焼成すると得られると推定された。さらに、このようなグリーンシートは、比表面積が20 m²/g以下のフラックスを用い、加熱乾燥すると得られると結論された。

Ⅲ-3 バインダ量と粉体充填率差、反りの関係

グリーンシートの厚さ方向の粉体充填率差に及ぼすバインダ量の影響を検討した。Fig. 12は、グリーンシート（バインダ含有量は、無機粉体に対する配合ベースでの重量％、アルミナ含有量；96％、ガラスフラックス；比表面積が20 m²/gを使用）のバインダ量とフィルム面及びブレード面のバインダ含有量差の関係を示した。図より、含有量差はバインダ量が増加するとともに急激に減少した。また、バインダ量が18重量％になったところで消失した。このバインダ量は粉体粒子が8配位配列（単一斜列配位）した（粉体充填率が60.45 vol％）場合に形成される粒子間空隙を完全に埋めるのに必要な量に相当する。バインダ量が、18重量％より少ない場合にみ

Fig. 12 Difference between binder contents of film- and blade-side layers of the green sheet vs total binder content of the green sheet.

binder content: binder weight (g) in inorganic powder (100 g).

られるフィルム面のバインダ含有量がブレード面より少なくなる現象は、以下のように考えると説明できる。即ち、スラリー中の溶媒が蒸発すると、その体積に相当する空隙がブレード面に形成される。この空隙に、バインダ溶液が毛細管現象により、フィルム面から連続的に移行する。これは、ケミカルサクション力によると考えられる^{11,12)}。従って、粉体粒子が作る空隙の体積(39.55 vol％)よりも、バインダ量が少ない場合には、フィルム面のバインダ含有量が、ブレード面よりも少なくなる。しかし、バインダ量が空隙体積に相当する、18重量％以上では、フィルム面でも粒子間空隙がバインダで埋められる。従って、バインダ含有量差は消失する。Fig. 13は、バインダ量とグリーンシート（バインダ含有量、アルミ含有量、ガラスフラックスはFig. 12と同じ）のフィルム面とブレード面の粉体充填率差との関係を示した。両面間の粉体充填率差は、バインダ量が増すとともに減少した。そして、バインダ量が、粉体粒子の作る空隙体積に相当する量(18重量％)に達した時に零になった。バインダ量が少なくなったときに、粉体充填率に差が生じるのは以下

Fig. 13 Difference between packing density of film- and blade-side layers of the green sheet vs total binder content of the green sheet.
binder content: binder weight (g) in inorganic powder (100 g).

Fig. 14 Warping vs sheet thickness after sintering at 1550°C, packing density was controlled to 60 to 61 vol% by the addition of binder of 18 g weight in inorganic powder of 100 g weight.

のためと考えられる。スラリー中の粉体粒子は乾燥時にキャリアフィルム面との間で摩擦応力を受ける。この応力は、先にも述べたように、粉体粒子が密に詰まろうとするのを妨害する。一方、グリーンシート中のバインダ含有量が増加すると、Fig. 12 に示したように、フィルム面にもバインダが充分満たされるようになる。従ってバインダによる粉体粒子相互を結合する力が強くなる。この力がキャリアフィルム面との間の摩擦応力を越えると粉体粒子が密に詰まるようになる。従って、フィルム面の粉体充填率が高まり、ブレード面との差が消失する。Fig. 14 は、バインダを18重量%含有したグリーンシート（アルミナ含有量；96%，ガラスフラックス；比表面積が20 m²/g を使用、粉体充填率は60～61 vol%）を1550°C で焼成した基板のシート厚さと反りの関係である。図に示した様に、0.4 mm 以上のグリーンシートの場合、反りはほとんど生じなかった。この結果は、反りの原因がグリーンシートの厚さ方向の粉体充填率差によるものとする本論文の仮説を実証したものである。

IV 結 言

アルミナグリーンシートの粉体充填率と焼成基板の収縮率、寸法精度、反りの関係を、理論的実験的に検討した。

- (1) グリーンシートのX方向のY方向に対する焼成線収縮率はおよそ0.99である。Z方向の焼成線収縮率は、X、Y方向に比べて小さい。
- (2) アルミナ基板の寸法精度は、グリーンシートの焼成収縮率に依存する。この焼成収縮率は粉体充填率に直接依存し、粉体充填率が1 vol% 変化するとX方向の寸法は0.5%変化する。この値は、理論計算値とよく一致した。
- (3) グリーンシートを焼成した時に発生する焼結基板の反りは、アルミナ、フラックスの組成比、粒度分布の異常によるものではない。また、グリーンシートの内部応力は影響していない。
- (4) 焼結基板の反りは、グリーンシートのZ方向において、X、Y方向の焼成線収縮率に差があるためである。この焼成線収縮率差が生じるのは、グリーンシートのX、Y方向の粉体充填率及びバインダ含有量がZ方向で変化しているためである。
- (5) グリーンシートの粉体充填率は、シート中心層が最も高く、ブレード面、フィルム面の順に低くなる。
- (6) グリーンシートのバインダ含有量は、ブレード面が最も高く、シート中心層、フィルム面の順に低くなる。
- (7) グリーンシートのZ方向の粉体充填率差及びバインダ含有量差は、粉体充填率を60 vol% 以上とし、粉体粒子が作る空隙の体積に相当するバインダ量を混合するとはほぼ零になる。
- (8) Z方向における粉体充填率差及びバインダ含有量差がないグリーンシートは、焼成しても反りを発生しない。
- (9) 粉体充填率が60～61 vol% のグリーンシートは、厚さが0.4 mm 以上の場合、反りを発生しない。

文 献

- 1) G. J. Hill: Brit. Ceram. Soc., **18** (1970), 262.
- 2) G. N. Howatt, R. G. Breckenridge and J. M. Brownlow: J. Am. Ceram. Soc., **30** (1947), 237.
- 3) J. J. Thompson: J. Am. Ceram. Soc. Bull., **42**[9] (1963), 480.
- 4) D. J. Shanefield and R. E. Mistler: J. Am. Ceram. Soc. Bull., **53**[5] (1974), 416.
- 5) S. Ohtomo, M. Kato and K. Korekawa: J. of the Ceram. Soc. of Jpn, **94**[2] (1986), 261, in Japanese.
- 6) T. Ueyama, T. Yamamoto and K. Okazaki: J. of the Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, to be Published.
- 7) T. Ueyama and Y. Machi: J. of the Jpn Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **35**[6] (1988), 517, in Japanese.
- 8) T. Ueyama, H. Wada and N. Kaneko: J. Am. Ceram. Soc., **72**[2], (1988), C-74.
- 9) T. Ueyama and N. Kaneko: Proc. of World Congress of High Tech. Ceram. (1987), 1451.
- 10) W. O. Smith: Physics, **3**[9] (1932), 139.
- 11) H. Salmang: Silicates Industr., **20**[10] (1955), 374.
- 12) T. Ueyama, H. Wada and H. Uehara: J. of the Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **35**[6] (1988), 526, in Japanese.