



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102783256 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201180011815. 4

代理人 刘新宇 李茂家

(22) 申请日 2011. 02. 28

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H05K 1/09 (2006. 01)

2010-045283 2010. 03. 02 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 08. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/054533 2011. 02. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02011/108498 JA 2011. 09. 09

(71) 申请人 株式会社德山

地址 日本山口县

(72) 发明人 高桥直人

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

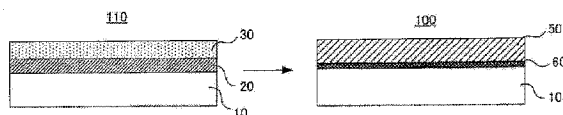
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 2 页

(54) 发明名称

金属化基板的制造方法

(57) 摘要

本发明提供了金属化基板的制造方法,其可以降低金属化层的电阻值,使导电性变得良好,同时可以使该金属化层的密合性变得良好,而且可以使金属化层表面的镀覆性变得良好。所述金属化基板包括氮化物陶瓷烧结体基板、在烧结体基板上形成的氮化钛层、以及在氮化钛层上形成的含有铜、银和钛的金属层。该制造方法包括:在氮化物陶瓷烧结体基板上层叠含有铜粉和氮化钛粉的第一糊剂层从而制造第一层叠体的工序;在第一层叠体的第一糊剂层上层叠含有银和铜的合金粉的第二糊剂层从而制造第二层叠体的工序;以及,通过煅烧第二层叠体,在氮化物陶瓷烧结体基板上形成氮化钛层和金属层的工序。



1. 一种金属化基板的制造方法,该金属化基板具备氮化物陶瓷烧结体基板、在该烧结体基板上形成的氮化钛层、以及在该氮化钛层上形成的含有铜、银和钛的金属层,该制造方法包括:

在所述氮化物陶瓷烧结体基板上层叠含有铜粉和氢化钛粉的第一糊剂层从而制造第一层叠体的工序;

在所述第一层叠体的第一糊剂层上层叠含有银和铜的合金粉的第二糊剂层从而制造第二层叠体的工序;以及,

通过煅烧所述第二层叠体,在所述氮化物陶瓷烧结体基板上形成所述氮化钛层和所述金属层的工序。

2. 根据权利要求1所述的金属化基板的制造方法,其中,所述第一糊剂层进一步含有银粉、或者银和铜的合金粉,相对于100质量份所述铜粉,含有1质量份以上且80质量份以下的所述银粉或者所述银和铜的合金粉。

3. 根据权利要求1或2所述的金属化基板的制造方法,其中,所述第二糊剂层进一步含有铜粉,相对于100质量份所述银和铜的合金粉,含有1质量份以上且300质量份以下的所述铜粉。

4. 根据权利要求1~3的任一项所述的金属化基板的制造方法,其中,以所述第一糊剂层和所述第二糊剂层加在一起的铜成分和银成分的总质量为100质量份,所述第一糊剂层中含有的所述氢化钛粉为1质量份以上且10质量份以下。

5. 根据权利要求1~4的任一项所述的金属化基板的制造方法,其中,所述第一糊剂层和所述第二糊剂层加在一起的银成分和铜成分中的银成分与铜成分的质量比即银成分/铜成分为0.15以上且0.8以下。

6. 一种金属化基板的制造方法,该金属化基板具备氮化物陶瓷烧结体基板、在该烧结体基板上形成的氮化钛层、以及在该氮化钛层上形成的含有铜、银和钛的金属层,该制造方法包括:

在该氮化物陶瓷烧结体基板上层叠含有铜粉和氢化钛粉的第一糊剂层从而制造第一层叠体的工序;

在所述第一层叠体的第一糊剂层上层叠含有银和铜的合金粉的第二糊剂层从而制造层叠体的工序;

在所述第一糊剂层与所述第二糊剂层之间或者在第二糊剂层上层叠含有铜粉的第三糊剂层从而制造层叠体的工序;以及,

通过煅烧上述工序中获得的层叠体,在所述氮化物陶瓷烧结体基板上形成所述氮化钛层和所述金属层的工序。

7. 根据权利要求6所述的金属化基板的制造方法,其中,以所述第一糊剂层、所述第二糊剂层和所述第三糊剂层加在一起的铜成分和银成分的总质量为100质量份,所述第一糊剂层中含有的所述氢化钛粉为1质量份以上且10质量份以下。

8. 根据权利要求1~7的任一项所述的金属化基板的制造方法,其中,所述煅烧层叠体的工序是在非氧化性气氛下在耐热性容器内煅烧所述层叠体的工序。

9. 一种组合物,其特征在于,其含有:

100质量份铜粉,

1 质量份以上且 10 质量份以下的平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $20\ \mu\text{m}$ 以下的氢化钛粉, 以及,

1 质量份以上且 10 质量份以下的粘结剂树脂,

所述铜粉是平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且小于 $1.0\ \mu\text{m}$ 的铜粉 A, 或者是, 含有 30 质量份以上且少于 100 质量份的该铜粉 A、余量为平均粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上且 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下的铜粉 B 的混合粉末,

组合物的触变指数为 0.2 以上且 1.0 以下。

10. 根据权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于, 作为所述粘结剂树脂, 含有 0.2 质量份以上且 3.0 质量份以下的乙基纤维素树脂和 0.5 质量份以上且 8.0 质量份以下的丙烯酸类树脂。

金属化基板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于搭载半导体元件的金属化基板的制造方法。

背景技术

[0002] 在布线基板上搭载的半导体元件每单位面积的放热量随着半导体元件的微细布线化和小型化而增大。因此,期望布线基板用导热率更高的、具有散热性的材料形成。以往,作为布线基板材料,使用氧化铝烧结体,但氧化铝烧结体的导热率不充分,因此,研究了使用更高导热率的氮化铝烧结体。

[0003] 为了使用以该氮化铝烧结体为代表例的氮化物陶瓷烧结体基板来制造布线基板,有必要在氮化物陶瓷烧结体的表面上形成金属布线。作为形成金属布线的方法,有涂布金属糊剂并煅烧的厚膜法或通过蒸镀形成金属薄膜的薄膜法等。其中,在必需散热性的用途中,大多需要大量的电流,用薄膜法形成的膜厚对流过的电流存在限制,因此,优选采用厚膜法。另一方面,在厚膜法中,大多使用钨、钼等高熔点金属形成金属布线,在该情况下,具有布线电阻增高的问题。

[0004] 另外,作为通过厚膜法形成金属布线的工业方法,已知有使用含有高熔点金属粉末的糊剂的共烧法(co-firing)和后烧法(post-firing)。共烧法是通过在陶瓷坯片上涂布高熔点金属糊剂并煅烧,同时进行陶瓷的烧结和高熔点金属的烧接的方法,其特征是,能形成牢固地密合的金属层,但另一方面由于陶瓷烧结所伴有的收缩而难以以高尺寸精度形成金属图案。后烧法是在预先烧结了的陶瓷基板上涂布高熔点金属糊剂后再将其烧接的方法。基本上不会发生上述尺寸精度上的问题。然而,在氮化物陶瓷中,迄今为止可以认为用后烧法难以提高金属层的接合强度(密合强度)。近年来,在氮化物陶瓷中,开发了能形成以高接合强度密合的高熔点金属层的后烧法(参照专利文献1)。然而,使用能够进一步降低布线电阻的其他金属糊剂在氮化物陶瓷烧结体基板上形成金属层的技术仍然在工业上没有被确立。

[0005] 为了解决该问题,专利文献2中记载了将含有Ag-Cu合金为主要成分、含有氢化钛作为副成分的糊剂涂布到氮化铝烧结体基板上并煅烧而形成的具有金属化层的氮化铝基板。

[0006] 另外,专利文献3中记载了一种金属化用金属粉末组合物,其为用于在陶瓷基板上形成金属化膜的金属化用金属粉末组合物,其以Cu和Ti粉末为主要成分,以Ag、Al、Zr中的至少一种为副成分,所述主要成分按重量%计为90~99.5%,副成分为0.5~10%,并且记载了使用该金属化用金属粉末组合物制造金属化基板的方法。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2006/051881号小册子

[0010] 专利文献2:日本特开平5-226515号公报

[0011] 专利文献3:日本特开平7-207452号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而,根据本发明人的再次试验,可以得出,在专利文献 2 和 3 的金属化基板中,由厚膜法形成的金属化层对陶瓷基板的密合强度有时变低,且在该金属化层表面上实施镀覆时镀覆层对金属化层的密合强度变低(以下,有时称为“镀覆性低劣”)。因此,本发明的课题是提供金属化基板的制造方法,其可以降低金属化层的电阻值,使导电性变得良好,同时,使该金属化层的密合性变得良好,而且,可以使金属化层表面的镀覆性变得良好。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 以下说明本发明。其中,为了容易理解本发明,在括弧中附记附图标记,但本发明不由此而限于图示的实施方式。

[0016] 本发明第一项是金属化基板(100)的制造方法,该金属化基板(100)具备氮化物陶瓷烧结体基板(10)、在烧结体基板(10)上形成的氮化钛层(60)、以及在氮化钛层(60)上形成的含有铜、银和钛的金属层(50),该制造方法包括:在氮化物陶瓷烧结体基板(10)上层叠含有铜粉和氢化钛粉的第一糊剂层(20)从而制造第一层叠体的工序;在第一层叠体的第一糊剂层(20)上层叠含有“银和铜的合金粉”(以下有时简称为“合金粉”)的第二糊剂层(30)从而制造第二层叠体(110)的工序;以及通过煅烧第二层叠体(110),在氮化物陶瓷烧结体基板(10)上形成氮化钛层(60)和金属层(50)的工序。

[0017] 在本发明第一项中,第一糊剂层(20)可以进一步含有银粉或“银和铜的合金粉”,在该情况下,相对于 100 质量份铜粉,优选含有 1 质量份以上且 80 质量份以下的银粉或银和铜的合金粉。

[0018] 在本发明第一项中,第二糊剂层(30)可以进一步含有铜粉,在该情况下,相对于 100 质量份银和铜的合金粉,优选含有 1 质量份以上且 300 质量份以下的铜粉。

[0019] 在本发明第一项中,以第一糊剂层(20)和第二糊剂层(30)加在一起的铜成分和银成分的总质量为 100 质量份,第一糊剂层(20)中含有的氢化钛粉优选为 1 质量份以上且 10 质量份以下。其中,铜成分和银成分的总质量是指各糊剂组合物中的银粉、铜粉和合金粉的总质量。

[0020] 在本发明第一项中,第一糊剂层(20)和第二糊剂层(30)加在一起的银成分和铜成分的质量比(银成分/铜成分)优选为 0.15 以上且 0.8 以下。其中,银成分和铜成分的质量比是指各糊剂组合物中的银粉、铜粉和合金粉加在一起的银成分和铜成分的质量比。

[0021] 本发明第二项是金属化基板(100)的制造方法,该金属化基板(100)具备氮化物陶瓷烧结体基板(10)、在烧结体基板(10)上形成的氮化钛层(60)、以及在氮化钛层(60)上形成的含有铜、银和钛的金属层(50),该制造方法包括:在氮化物陶瓷烧结体基板(10)上层叠含有铜粉和氢化钛粉的第一糊剂层(20)从而制造第一层叠体的工序;在第一层叠体的第一糊剂层(20)上层叠含有“银和铜的合金粉”的第二糊剂层(30),从而制造层叠体的工序;在第一糊剂层(20)与第二糊剂层(30)之间或者在第二糊剂层(30)上层叠含有铜粉的第三糊剂层(40)从而制造层叠体的工序;以及通过煅烧这些工序中获得的层叠体,在氮化物陶瓷烧结体基板(10)上形成氮化钛层(60)和金属层(50)的工序。

[0022] 在本发明第二项中,以第一糊剂层(20)、第二糊剂层(30)和第三糊剂层(40)加在

一起的铜成分与银成分的总质量为 100 质量份,第一糊剂层(20)中含有的氢化钛粉优选为 1 质量份以上且 10 质量份以下。

[0023] 在本发明的第一项和第二项中,煅烧层叠体的工序优选是在非氧化性气氛下在耐热性容器内煅烧层叠体的工序。

[0024] 本发明第三项是组合物,其特征在于,其含有 100 质量份铜粉、1 质量份以上且 10 质量份以下的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的氢化钛粉、以及 1 质量份以上且 10 质量份以下的粘结剂树脂,铜粉是平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $1.0\mu\text{m}$ 的铜粉 A,或者是含有 30 质量份以上且小于 100 质量份的该铜粉 A、余量为平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下的铜粉 B 的混合粉末,组合物的触变指数为 0.2 以上且 1.0 以下。

[0025] 在第三项发明中,组合物优选含有 0.2 质量份以上且 3.0 质量份以下的乙基纤维素树脂和 0.5 质量份以上且 8.0 质量份以下的丙烯酸类树脂作为粘结剂树脂。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明第一项的制造方法,由于金属层(50)主要由铜成分和银成分构成,因此,金属层(50)的导电性变得良好。另外,氢化钛粉末仅仅在与氮化物陶瓷烧结体基板(10)接触的第一糊剂层中含有,不含钛成分的第二糊剂层在第一糊剂层上形成,因此,在煅烧时,钛成分与烧结体基板的氮化物陶瓷的反应(氮化钛形成反应)优先发生,可有效抑制钛成分向金属层(50)表面的扩散移动。结果,由于在金属层(50)与烧结体基板(10)之间形成了氮化钛层(60),因此,不仅金属层(50)的密合性变得良好,而且金属层的镀覆性也变得良好。进一步,在本发明中,作为第二糊剂层(30),层叠含有金属成分的诸如起所谓焊料作用的“铜和银的合金粉”的糊剂。该合金粉由于其熔点比银和铜的熔点低,在煅烧中熔融、液化,渗入到第一糊剂层(20)中。由此,能够形成所含的空隙的数目和尺寸减小或者完全不含空隙的金属层(50),因此,金属层(50)的密合性变得更好,结果,所得金属化基板(100)的导热性变得更好。此外,可以提高金属层(50)的表面平滑性。

[0028] 根据本发明第二项的制造方法,通过进一步形成第三糊剂层(40),可以缓和来源于下层的凹凸、进一步提高金属层(50)的表面平滑性。

[0029] 本发明第三项的组合物由于具有触变性,在普通印刷条件(刮板压力和刮板速度)下丝网印刷该组合物时,在通过丝网印刷版的网时,其流动性良好,另一方面,通过网之后,粘度适度增高。因此,可抑制发泡、版堵塞、渗出等印刷不良。因此,在上述本发明第一项和第二项的制造方法中,通过使用本发明第三项的组合物,用丝网印刷法形成规定形状的第一糊剂层,可以更准确地再现丝网印刷版的开口部(非掩蔽部)的形状,因此,可以形成形状精度提高的金属层(50)。此时,不会明显损害操作性(印刷性)。其中,在该情况下,在第一糊剂层的表面上会残留网痕,但由于在层叠第二糊剂层之后进行煅烧,使该网痕平滑化,结果,可以形成表面平滑性提高的金属层(50)。

[0030] 因此,根据本发明第一项和第二项的金属化基板的制造方法以及本发明第三项的组合物,可以容易且有效地制造具有更高精度且更精细的布线图案的金属化基板。此外,该金属化基板所具有的金属层具有良好的可视性,因此可以作为标记物使用。

附图说明

[0031] 图 1 所示为本发明的金属化基板的制造方法的示意图。

[0032] 图 2 所示为本发明的金属化基板的制造方法(形成第三糊剂层的情况)的示意图。

[0033] 图 3(a) 是说明在使用不是合金粉的金属粉作为上层糊剂层时通过煅烧形成的金属化图案的端部发生浮起的问题的示意图。(b) 是说明在使用不是合金粉的金属粉作为上层糊剂层时通过煅烧形成的金属化图案的有效利用面积减小的问题的示意图。

[0034] 图 4 是用于说明在制造金属层为十字型形状图案的金属化基板时的图案精度的评价方法的图。

[0035] 附图标记说明

[0036] 10 氮化物陶瓷烧结体

[0037] 20 第一糊剂层

[0038] 30 第二糊剂层

[0039] 40 第三糊剂层

[0040] 50 金属层

[0041] 60 氮化钛层

[0042] 100 金属化基板

[0043] 110 第二层叠体

[0044] 72 下层糊剂层

[0045] 74 上层糊剂层

[0046] 76 烧结体

[0047] 81 金属化基板的金属层图案

[0048] 82 丝网印刷版的图案

[0049] 83 连接金属层图案中十字型的相对凹角的顶点的线段的长度

[0050] 84 连接印网掩模(screen mask)中十字型的相对凹角的顶点的线段的长度

[0051] X 糊剂的溢出

[0052] Y 金属层的浮起

具体实施方式

[0053] < 金属化基板 100 的制造方法 >

[0054] 如图 1 中金属化基板 100 的制造方法的示意图所示,首先,在氮化物陶瓷烧结体基板 10 上形成第一糊剂层 20,在第一糊剂层 20 上形成第二糊剂层 30,从而形成第二层叠体 110。煅烧第二层叠体 110,可制造在氮化物陶瓷烧结体基板 10 上具有氮化钛层 60 和金属层 50 的金属化基板 100。

[0055] (氮化物陶瓷烧结体基板 10)

[0056] 可以通过对规定形状的氮化物陶瓷坯片或氮化物陶瓷颗粒加压成型而获得的加压成型体进行煅烧的公知方法来制作氮化物陶瓷烧结体基板 10。对其形状、厚度等没有特别限制。在烧结体原料中,可以含有通常使用的烧结助剂,例如含有稀土氧化物的烧结助剂。氮化物陶瓷烧结体基板 10 的表面根据需要可以研磨,使表面变得平滑。作为氮化物陶瓷,例如,可列举出氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮化锆、氮化钛、氮化钽、氮化铌等。其中,优选使用具有高导热率等特性的氮化铝。

[0057] (第一糊剂层 20 和第二糊剂层 30)

[0058] 在本发明的金属化基板 100 的制造方法中,首先,在氮化物陶瓷烧结体基板 10 上层叠含有铜粉和氢化钛粉的第一糊剂层 20,形成第一层叠体。此后,在该第一层叠体的第一糊剂层 20 上层叠含有合金粉的第二糊剂层 30,形成第二层叠体 110。通过在想要形成布线图案的部位涂布以下说明的糊剂组合物来形成第一糊剂层 20 和第二糊剂层 30。从形成精密布线的观点考虑,糊剂组合物的涂布优选通过印刷来进行。作为印刷,可以采用丝网印刷、喷墨印刷、胶版印刷等。糊剂可以根据所采用的印刷法适当调整为最适粘度,使用丝网印刷法时,考虑到操作性和图案再现性,可以使用调整各成分的量使得在 25℃下粘度为 50~400Pa·s 的糊剂。可以在第一糊剂层 20 形成之后,将其干燥,然后形成第二糊剂层 30,此后,将第二糊剂层 30 干燥,也可以在形成第一糊剂层 20 和第二糊剂层 30 之后,将它们一起干燥。对干燥方法没有特别限制,只要是能使糊剂中的溶剂挥发的方法即可。例如,可列举出在 80~120℃左右干燥 1 分钟到 1 小时左右的方法。

[0059] 在本发明的金属化基板 100 的制造方法中,将含有氢化钛粉的第一糊剂层 20 和不含氢化钛的第二糊剂层 30 层叠、煅烧,形成氮化钛层 60 和金属层 50。该氮化钛层 60 通过第一糊剂层 20 的钛成分与氮化物陶瓷烧结体基板 10 中的氮成分反应而在氮化物陶瓷烧结体 10 与金属层 50 的界面上形成。

[0060] 另外,在本发明中,由于存在不含氢化钛粉的第二糊剂层 30,可抑制钛成分移动到金属层 50 的表面,金属层 50 表面的镀覆性变得良好,且能减低金属层 50 的表面的凹坑(crater)状的凹凸(以下简称为“凹坑”)的产生。另外,通过抑制钛成分移动到金属层 50 的表面,该氮化钛层 60 在氮化物陶瓷烧结体基板 10 与金属层 50 的界面充分形成,金属层 50 的密合性变得更好。

[0061] 形成第一糊剂层之后,没有形成第二糊剂层就进行煅烧时,铜的烧结进行不充分,有时在所制造金属层中残留有空隙。金属层中的空隙不仅成为金属层密合性不良、导热性不良的原因,而且,也成为降低表面平滑性的原因。例如,即使获得了具有从外观上看平滑的表面的金属层,但由于研磨,空隙也将呈现在表面,因而无法获得具有高平滑性的表面。另外,空隙达到金属层表面时金属层表面上存在凹坑,在金属表面上镀覆时,成为变色、膨胀等不良的原因。

[0062] 需要说明的是,可以认为空隙通过如下所述的机制来形成。即,在煅烧工序中,氢化钛粉放出氢、生成钛。所生成的钛不仅与氮化物陶瓷反应形成氮化钛层,而且所生成的钛的一部分与铜粉末反应,在铜粒子表面形成 Cu-Ti 化合物相。可以认为,该 Cu-Ti 相的形成阻碍了铜粒子(粉末)的烧结,形成了空隙。因此认为,通过促进铜粉末的烧结,可抑制空隙形成。作为促进铜粉末烧结的方法,考虑了使金属糊剂层中含有熔点低的银粉或“银与铜的合金粉”,通过将粉末熔融而形成的液相来促进烧结的方法。然而,采用该方法时,由于铜粉的含有率相对变低导致的生成的液相的流动使得金属层的形状可能难以保持。因此,有可能产生图案的变形、金属层表面产生大的凹陷。

[0063] 与此相对,在本发明中,由于在第一糊剂层上形成有含有“银和铜的合金粉”(合金粉)的第二糊剂层 30,因此,不发生上述问题。即,由于第一糊剂层中铜粉末所占的相对比例高,因此,在煅烧时,可保持第一糊剂层的形状。因此,即使第二糊剂层 30 中的合金粉熔融、形成液相,渗透到第一糊剂层 20 内部,由于该液相能存留在铜粒子之间,因此可抑制从第一糊剂层 20 中流出到外部的情况发生。因此,由上述液相获得的铜粒子(粉末)的烧结促

进效果增高。而且,即使在第一糊剂层中形成空隙,上述液相发挥作用,将该空隙填埋。因此,可有效防止金属层 50 中的空隙形成和图案变形。

[0064] 其中,使用银粉和铜粉代替第二糊剂层中含有的合金粉,想要在煅烧时使它们反应、形成液相时,液相生成速度缓慢,难以生成充分量的液相。为了增加液相的量,需要将第一糊剂层上形成的糊剂层(上层糊剂层)的膜厚增厚到超出本发明中所必要的程度,因此,经济性和效率性降低。另外,上层糊剂层中使用铜粉、银粉之类的普通金属粉时,如图 3(a)所示,使用相同的丝网印刷版以使得含有铜粉和氢化钛粉的下层糊剂层 72 与含有铜粉和银粉的上层糊剂层 74 层叠的方式进行丝网印刷来进行层形成时,在糊剂层端部,容易发生上层糊剂层 74 的溢出(X)。而且,在发生这种溢出的状态下煅烧基板时,不含钛成分的上层在与基板接触的金属层端部没有形成氢化钛层,结果,由于上层没有与基板接合,因而发生了浮起(Y)。因此,在煅烧之后对金属层实施镀覆的情况下,容易发生镀层的溢出、变色。其中,为了解决该问题,如图 3(b)所示,考虑了减小上层糊剂层 74 的尺寸,使得上层糊剂层 74 不与烧结体 76 接触。然而,在该情况下,虽然在所形成的金属化图案端部不发生浮起,但发生了能有效利用的金属化图案的面积减少的问题。

[0065] 对此,在本发明的方法中,作为上层(第二糊剂层 30)的金属成分,以合金粉为主要成分,从而在煅烧时,上层的第二糊剂层 30 中的金属成分基本上全部熔融,被第一糊剂层 20 吸收而一体化,因此,没有上述端部浮起的问题。另外,通过上述一体化,第一糊剂层 20 中的空隙被填埋。另外,如图 3(b)所示,即使为了严密地防止第二糊剂层 30 的溢出而以小于第一糊剂层 20 的方式形成第二糊剂层 30 时,结果,第二糊剂层 30 熔融,被第一糊剂层 20 吸收而一体化,因此,所形成的金属层 50 不会产生高低差,有效利用面积不会减少。

[0066] 第一糊剂层 20 的厚度优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $70\mu\text{m}$ 以下。第二糊剂层 30 的厚度优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $150\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $70\mu\text{m}$ 以下。第一糊剂层 20 与第二糊剂层 30 的厚度比优选为 0.1 以上且 10.0 以下(第一糊剂层/第二糊剂层),更优选为 0.2 以上且 5.0 以下。

[0067] 其中,在本发明中,第一糊剂层的厚度是将以下详细描述的第一糊剂组合物涂布于氮化物陶瓷烧结体基板上,进行干燥,使糊剂层中的溶剂挥发之后的糊剂层的厚度。另外,第二糊剂层的厚度也是将以下详细描述的第二糊剂组合物涂布于第一糊剂层上,进行干燥,使糊剂层中的溶剂挥发之后的糊剂层的厚度。

[0068] (第一和第二糊剂组合物)

[0069] 用于形成第一糊剂层 20 的第一糊剂组合物包含作为金属成分的铜粉和氢化钛粉(氢化钛本身不是金属,但在煅烧时分解,形成钛,因此作为金属成分处理)。第一糊剂组合物此外优选含有粘结剂、分散剂和溶剂作为有机成分。另外,用于形成第二糊剂层 30 的第二糊剂组合物包含作为金属成分的“银和铜的合金粉”。第二糊剂组合物此外也同样优选含有粘结剂、分散剂和溶剂作为有机成分。

[0070] 在此处,作为有机成分,可以没有特别限制地使用在通常的厚膜法中所用的金属糊剂(金属化糊剂)中使用的有机成分,其用量可考虑印刷性、脱脂性等适当确定。

[0071] 例如,作为粘结剂,可以使用聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯等丙烯酸类树脂,甲基纤维素、羟甲基纤维素、乙基纤维素、硝基纤维素、乙酸丁酸纤维素等纤维素树脂,聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯等含乙烯基树脂等。另外,为了改善印刷性等,还可以将两

种以上的树脂混合使用。在这些当中,从在惰性气氛中的煅烧中残渣少(脱脂性良好)的观点来看,丙烯酸类树脂是优选的,从触变性高、印刷性优异的观点来看,乙基纤维素树脂是优选的;如下所述,通过以特定比例将丙烯酸类树脂与乙基纤维素树脂混合使用,印刷性优异且可获得良好的脱脂性,因此,作为第一糊剂组合中使用的粘结剂,最优选将丙烯酸类树脂与乙基纤维素树脂混合使用。另一方面,作为第二糊剂组合中使用的粘结剂,丙烯酸类树脂是最优选的。

[0072] 另外,作为溶剂,可使用甲苯、醋酸乙酯、萘品醇、丁基卡必醇乙酸酯、TEXANOL(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)等。

[0073] 另外,作为用于提高印刷适应性、保存稳定性等的添加剂,可以添加表面活性剂、增塑剂等。作为可优选使用的分散剂,可列举出磷酸酯系、多羧酸系等。

[0074] 如上所述,作为通过厚膜法形成金属布线的工业方法,已知有使用含有高熔点金属粉末的糊剂的同烧法和后烧法。这些方法所使用的高熔点金属糊剂中,为了改善与陶瓷基板的接合性,或者,为了调整热膨胀系数,一般添加与用于基板的陶瓷相同的陶瓷粉末。然而,由于陶瓷是绝缘成分,因此具有使金属层的导电性降低的问题。对此,在本发明中使用的各种金属糊剂组合中不需要添加作为绝缘成分的陶瓷粉末。因此,所形成的金属层50的导电性变得更好。

[0075] 第一糊剂组合物如上所述含有铜粉和氢化钛粉作为金属成分。第一糊剂组合物中的铜粉和氢化钛粉的配合比例为,相对于100质量份铜粉,氢化钛粉为1.0质量份以上且20.0质量份以下,优选为2.0质量份以上且15.0质量份以下。

[0076] 第一糊剂组合物除了铜粉和氢化钛粉以外还可以含有银粉和/或“银和铜的合金粉”(合金粉)作为金属成分。第一糊剂组合物中,通过添加这些金属粉,在煅烧后获得的金属层50中,能更可靠地防止空隙的产生,而且,可以进一步减低金属层50的电阻值。另一方面,银粉和/或合金粉的配合量过多时,由于材料价格增高,以及煅烧时金属层中的液相量过多,不能保持形状,难以形成精密的布线图案。因此,第一糊剂组合物中的这些银粉和/或合金粉的配合量优选为,相对于100质量份铜粉为1质量份以上且80质量份以下。

[0077] 第一糊剂组合物中含有的铜粉的平均粒径没有特别限制,可以使用具有与以往糊剂中使用的铜粉相同粒径的铜粉。例如,可以使用平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下的铜粉。此时,作为铜粉,可以使用粒度分布为具有仅仅一个峰的分布例如正态分布的铜粉,也可以使用粒度分布为具有多个峰的分布的铜粉,例如混合平均粒径不同的多种铜粉而获得的铜粉。使用混合平均粒径不同的铜粉的混合粉时,优选使用平均粒径优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下的铜粉(铜粉B)和平均粒径优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $1.0\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上且 $0.6\mu\text{m}$ 以下的铜粉(铜粉A)的混合粉。

[0078] 其中,此处所述的平均粒径,包括下述其他粉末的平均粒径,是指使用日机装株式会社制造的麦克罗特雷克粒径仪(Microtrac),通过激光衍射法测定的值(体积平均值)。

[0079] 另外,对第一糊剂组合物中含有的氢化钛粉的平均粒径没有特别限制,可以使用具有与以往糊剂中使用的氢化钛粉同样粒径的氢化钛粉。具体而言,可优选使用平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20.0\mu\text{m}$ 以下的氢化钛粉,尤其是平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的氢化钛粉。其中,工业上可获得的氢化钛粉一般具有宽粒度分布,平均粒径即使在上述范围内,有时也含有一部分粗大颗粒。氢化钛粉的粗大颗粒在糊剂组合物中存在时,如下所

述,有可能损害金属层表面的平滑性,因此,第一糊剂组合物中含有的氢化钛粉优选具有优选不含超过 $30\mu\text{m}$,更优选不含超过 $20\mu\text{m}$ 的颗粒的粒度分布。即,氢化钛粉的粒径的严格意义上的上限优选为 $30\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0080] 其中,上述粒度分布是指使用日机装株式会社制造的 Microtrac 利用激光衍射法测定的粒度分布。

[0081] 另外,对银粉的平均粒径没有特别限制,可以使用具有与以往的糊剂中使用的银粉同样粒径的银粉。具体而言,可优选使用平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下的银粉,尤其优选平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $4.0\mu\text{m}$ 以下的银粉。

[0082] 另外,“银和铜的合金粉”(合金粉)的平均粒径也没有特别限制,可以使用具有与以往糊剂中使用的合金粉同样粒径的合金粉。具体而言,可优选使用平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的合金粒,尤其是平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的合金粉。

[0083] 通过使用满足上述范围的平均粒径的金属成分颗粒,丝网印刷的印刷性提高,因此可以抑制图案(金属层 50)的溢出。此外,可形成更致密的金属层 50。通过致密地形成金属层 50,在金属层 50 上形成镀覆层时,可以防止由于镀覆液浸渗到金属层 50 中、在金属化层内残留而发生的金属化层的变色、加热时镀覆膜的膨胀等不利情况。

[0084] 从可以容易且有效地制造具有高精度且高精度的布线图案的金属化基板或成为可视性良好的标记物的具有金属层的金属化基板的观点出发,第一糊剂组合物的触变指数优选为 0.2 以上且 1.0 以下,特别优选为 0.3 以上且 0.8 以下。在此处,触变指数(TI)是根据 JIS Z3284 附录 6 的方法,通过螺旋方式粘度测定制作 25°C 下的粘度-剪切速率曲线,由该粘度-剪切速率曲线的相对于剪切速度变化的粘度变化的斜率(用常用对数表示)求出的值。具体而言,是根据下式计算的值:

$$[0085] \quad \text{TI} = \log(\eta_1 / \eta_2) / \log(D_2 / D_1) \quad (1)$$

[0086] η_1 : 剪切速率为 D_1 时的粘度

[0087] η_2 : 剪切速率为 D_2 时的粘度

[0088] D_1 : 1.8s^{-1} (3rpm)

[0089] D_2 : 18s^{-1} (30rpm)

[0090] 通过将第一糊剂组合物的触变指数设定为 0.2 以上,可以减低静止时的糊剂的流动性,因此可容易抑制用丝网印刷形成第一糊剂层时的渗出的发生。另外,通过将第一糊剂组合物的触变指数设定为 1.0 以下,丝网印刷时的流平性提高,因此,可以减轻丝网印刷后的第一糊剂层表面上残留的网痕。因此,通过层叠第二糊剂层并进行煅烧而获得的该网痕的平滑化变得更加容易,因此可以进一步提高金属层(50)的表面平滑性。

[0091] 通常,使用丙烯酸类树脂作为粘结剂时,难以提高糊剂的触变性,但在本发明中,通过在第一糊剂组合物中配合规定量以上的平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $1.0\mu\text{m}$ 的铜粉(铜粉 A),可以将触变性提高到令人满意的程度。另外,作为粘结剂,通过以特定范围配合的丙烯酸类树脂和乙基纤维素树脂,可以进一步提高触变性。而且,通过调整该铜粉和该粘结剂的配合量,可以形成具有上述优选范围的触变指数的第一糊剂组合物。

[0092] 即,为了将第一糊剂组合物的触变指数设定为 0.2 以上且 1.0 以下,可以如下进行:(1)将铜粉和氢化钛粉的配合比例设定为,相对于 100 质量份铜粉,氢化钛粉为 1 质量份以上且 10 质量份以下、优选为 2.5 质量份以上且 8.5 质量份以下;(2)作为铜粉,仅使用

平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且小于 $1.0\ \mu\text{m}$ 的铜粉 A, 或者, 使用该铜粉 A 与平均粒径为 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上且 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下的铜粉 B 的混合粉, 100 质量份该混合粉中铜粉 A 的含量为 30 质量份以上且小于 100 质量份; (3) 作为氢化钛粉, 使用平均粒径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $20\ \mu\text{m}$ 以下的氢化钛粉; 以及, (4) 相对于 100 质量份铜粉, 配合 1 质量份以上且 10 质量份以下的粘结剂树脂。此时, 粘结剂树脂优选相对于 100 质量份铜粉含有 0.2 质量份以上且 3.0 质量份以下的乙基纤维素树脂和 0.5 质量份以上且 8.0 质量份以下的丙烯酸类树脂。作为更优选的第一糊剂组合物, 可列举出下述组合物, 其含有 100 质量份铜粉、3.0 质量份以上且 8.0 质量份以下的平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下的氢化钛粉、0.3 质量份以上且 2.0 质量份以下的乙基纤维素树脂和 1.0 质量份以上且 6.0 质量份以下的丙烯酸类树脂, 该组合物的触变指数为 0.3 以上且 0.8 以下, 其中, 该铜粉是平均粒径 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上且 $0.6\ \mu\text{m}$ 以下的铜粉 A' 与平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $3\ \mu\text{m}$ 以下的铜粉 B' 的混合粉, 100 质量份该混合粉中铜粉 A' 的含量为 35 质量份以下且 60 质量份以下, 余量为铜粉 B'。其中, 作为乙基纤维素树脂, 优选使用使乙基纤维素以 5 质量 % 在甲苯 / 乙醇 (混合质量比 8/2) 的混合溶剂中溶解而获得的溶液在 25°C 下的粘度为 4cps 以上且 20cps 以下的乙基纤维素树脂。另外, 丙烯酸类树脂是包含甲基丙烯酸类树脂的概念。作为丙烯酸类树脂, 优选使用在萘品醇中溶解时的 10 质量 % 溶液在 25°C 下的粘度为 100cps 以上且 1000cps 以下的丙烯酸类树脂, 尤其优选使用上述溶液在 25°C 下的粘度为 150cps 以上且 800cps 以下的聚甲基丙烯酸烷基酯树脂。此外, 乙基纤维素树脂和丙烯酸类树脂优选以 0.06 以上且 2.0 以下的配合质量比 (乙基纤维素树脂质量 / 丙烯酸类树脂质量) 配合。另外, 这些组合物优选含有溶剂。此外, 这些组合物优选含有分散剂。

[0093] 第二糊剂组合物含有“银和铜的合金粉”作为金属成分。其中, 在本发明中, “银和铜的合金”是指含有银和铜的固溶体、共晶或金属间化合物, “银和铜的合金粉”是指构成粉末的颗粒为上述合金颗粒的粉末。“银和铜的合金”可以含有银和铜以外的金属, 例如, 银焊料中所含的锌、锡、镉等金属。然而, 从能够提高煅烧所获得的金属层 50 的导电性的观点考虑, 优选是由银、铜和不可避免的杂质构成的银 - 铜合金, 特别优选由银和铜构成的银 - 铜合金。另外, 优选的是, 其熔点高于糊剂中所含的粘结剂的分解温度、且小于铜的熔点 (1083°C), 尤其是低于银的熔点 (962°C), 进一步优选为 $630^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 。作为这种银 - 铜合金, 例如, 可列举出铜成分的含有比例为 20 质量 % ~ 35 质量 % 的合金。在这些当中, 从容易发挥本发明的效果, 即减低金属层中的空隙、改进金属层的密合性、导热性和表面平滑性的观点效果的观点, 以及操作性良好且为容易获得的合金的观点考虑, 优选 Ag-Cu 的共晶组成, 即铜成分的含有比例为 28 质量 % 的银和铜的合金。

[0094] 第二糊剂组合物特别优选仅含有合金粉作为金属成分。通过如此构成第二糊剂组合物, 第二糊剂组合物在煅烧时熔融, 被第一糊剂层 20 吸收, 因此, 不会发生上述糊剂层端部的溢出、金属层端部的浮起 (参照图 3(a)) 的问题。

[0095] 第二糊剂组合物除了合金粉以外还可以含有铜粉作为金属成分。通过在第二糊剂组合物中含有铜粉, 可以使金属层 50 的表面变得更平滑。然而, 所配合的铜粉的量过多时, 由于合金量较少, 因此, 防止空隙产生的效果变得不理想, 在金属层 50 中有可能形成空隙。因此, 铜粉的配合量相对于 100 质量份合金粉优选为 1 质量份以上且 300 质量份以下, 尤其优选为 10 质量份以上且 200 质量份以下。

[0096] 此外,在第二糊剂层 30 中含有铜粉的情况下,上述糊剂层端部的溢出、金属层端部的浮起(参照图 3(a))的问题也由于含有合金粉而被缓和。尤其,通过将铜粉的配合量设定在上述特别优选的范围内,可进一步发挥该缓和的效果。

[0097] 关于在第二糊剂组合物中作为金属成分含有的各种金属粉,与第一糊剂组合物相同。

[0098] 第一糊剂组合物和第二糊剂组合物中的金属粉末的配合比分别如上所述,实际上在形成第一糊剂层 20 和第二糊剂层 30 时,从金属层 50 对基板的密合性、金属层 50 的导电性和防止煅烧时液相流出的观点考虑,优选根据两种组合物的组合或各层的厚度加以控制,使得糊剂层整体所含的金属成分的比例为规定的比例。即,优选对由第一糊剂层 20 和第二糊剂层 30 的层叠体构成的糊剂层整体进行控制,使得以该层叠体中含有的铜成分和银成分的总量为 100 质量份时,氢化钛粉的配合量为 1 质量份以上且 10 质量份以下。在此处,铜成分和银成分的合计是指各糊剂组合物中的银粉、铜粉和合金粉的合计。其中,以上述糊剂层整体中含有的铜成分和银成分的总量为基准是因为,如果可以形成较厚的第二糊剂层 30,则可以增加第一糊剂层 20 中的氢化钛粉的配合量。

[0099] 另外,从成本、金属层 50 的导电性和防止煅烧时液相流出的观点考虑,上述糊剂层整体中的银成分和铜成分的质量比优选为 0.15 以上且 0.8 以下(银成分 / 铜成分)。其中,在上述范围内,如果增加银成分的含量,则具有进一步减少金属层 50 中的空隙的效果以及进一步减低金属层 50 的电阻值的效果。

[0100] (第三糊剂层 40)

[0101] 如图 2(a)、(b) 所示,本发明的金属化基板 100 的制造方法可以包括在第一糊剂层 20 与第二糊剂层 30 之间(图 2(a))或者在第二糊剂层 30 上(图 2(b))层叠包含铜粉的第三糊剂层 40 的工序。在如此形成第三糊剂层 40 时,煅烧前的层叠体的形态有图 2(a) 的“氮化物陶瓷烧结体基板 10/ 第一糊剂层 20/ 第三糊剂层 40/ 第二糊剂层 30”和图 2(b) 的“氮化物陶瓷烧结体基板 10/ 第一糊剂层 20/ 第二糊剂层 30/ 第三糊剂层 40”两种形态。关于第三糊剂层 40 的形成方法(糊剂组合物的涂布、糊剂粘度等),与上述第一糊剂层 20 的情况相同。另外,如图 2(c) 所示,可以在第一糊剂层 20 和第二糊剂层 30 之间以及在第二糊剂层 30 上都形成第三糊剂层 40。

[0102] 煅烧由上述烧结体基板 10/ 第一糊剂层 20/ 第二糊剂层 30 构成的层叠体而形成金属化基板 100 时,第一糊剂层 20 中含有的氢化钛粉的粒径较大时,所形成的金属层 50 的表面上有时产生凹凸。例如,使用含有超过上述氢化钛粉的优选粒度分布范围的上限 $30\ \mu\text{m}$ 的粗大颗粒的氢化钛粉时,表面产生了凹凸,有可能在搭载元件时发生不利情况。在这种情况下,形成第三糊剂层 40 是有效的。无论第三糊剂层 40 在第一糊剂层 20 与第二糊剂层 30 之间或者在第二糊剂层 30 上形成,均为在含有氢化钛粉的第一糊剂层 20 上形成,通过存在该含有铜粉的第三糊剂层 40,可以减低因第一糊剂层中的氢化钛粉造成的凹凸。

[0103] 从更有效地将金属层的表面平滑化的观点以及不妨碍且维持抑制金属层中产生空隙的效果的观点考虑,第三糊剂层 40 的厚度优选为 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\ \mu\text{m}$ 以上且 $50\ \mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $8\ \mu\text{m}$ 以上且 $30\ \mu\text{m}$ 以下。

[0104] 另外,第三糊剂层 40 与第一糊剂层 20 的厚度比优选为 0.1 以上且 10.0 以下(第三糊剂层 / 第一糊剂层),更优选为 0.2 以上且 5.0 以下。

[0105] 其中,在本发明中,第三糊剂层 40 的厚度是将以下详述的第三糊剂组合物涂布于底层糊剂层上,进行干燥,使糊剂层中的溶剂挥发之后的糊剂层的厚度。

[0106] 用于形成第三糊剂层 40 的第三糊剂组合物含有铜粉。第三糊剂组合物此外优选含有粘结剂、分散剂、溶剂作为有机成分。

[0107] 在此处,作为有机成分,可以没有特别限制地使用在通常的厚膜法中所用的金属糊剂(金属化糊剂)中使用的有机成分和第一糊剂组合物中例示的有机成分,其用量可考虑印刷性、脱脂性等来适当确定。作为粘结剂,丙烯酸类树脂是优选的,因为其在惰性气氛中的煅烧中残渣少。

[0108] 第三糊剂组合物除了铜粉以外可以含有银粉和 / 或合金粉。其中,从赋予金属层表面的平滑性的观点考虑,以第三糊剂组合物中含有的全部金属成分(金属粉)为基准(100 质量%),铜粉的配合比例优选为 70 质量%以上且 100 质量%以下。

[0109] 第三糊剂组合物中含有的铜粉的平均粒径没有特别限制,可以使用具有与以往糊剂中使用的铜粉同样粒径的铜粉。例如,可以适当使用平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $5.0\mu\text{m}$ 以下的铜粉。

[0110] 另外,形成第三糊剂层 40 时,以第一糊剂层 20、第二糊剂层 30 和第三糊剂层 40 加在一起的所有糊剂层中的铜成分和银成分的总质量为 100 质量份,优选将第一糊剂层 20 中含有的氯化钛粉设定为 1 质量份以上且 10 质量份以下。关于第三糊剂层 40 中的金属颗粒的粒径,与上述触变指数没有特别限制的实施方式的第一糊剂层 20 的情况相同。另外,第一糊剂层 20 和第二糊剂层 30 和第三糊剂层 40 加在一起的整体银成分与铜成分的质量比(银成分 / 铜成分)优选为 0.15 以上且 0.8 以下。

[0111] (煅烧工序)

[0112] 在煅烧工序中,煅烧上述制作的层叠体 110,即具有氮化物陶瓷烧结体基板 10、第一糊剂层 20 和第二糊剂层 30 的层叠体 110。由此,在氮化物陶瓷烧结体基板 10 上形成氮化钛层 60 和金属层 50。其中,对于形成有第三糊剂层 40 的层叠体,因为煅烧条件没有特别改变,因此以下说明层叠体 110 的煅烧(以下的说明也原样适用于该层叠体)。

[0113] 在本发明中,优选在非氧化性气氛下在耐热性容器内煅烧层叠体 110。

[0114] 作为非氧化性气氛,可列举出真空下,或氩气、氮气等惰性气体或氢气气氛。另外,也可以是惰性气体和氢气的混合气氛。在这些非氧化性气氛中,优选采用真空下或惰性气体与氢气的混合气体气氛。在真空下进行煅烧时,从能够防止气氛中的氧、氮等反应性气体与钛反应的目的考虑,真空度可以尽可能高,优选为 $1.33\times 10^{-1}\text{Pa}$ 以下,更优选为 $1.33\times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下。其中,对真空度的上限没有特别限制,考虑到工业生产,其为 $1.33\times 10^{-4}\text{Pa}$ 以上。

[0115] 该耐热性容器只要是用能充分耐受煅烧层叠体 110 时的温度的材质形成即可,即使在煅烧时的高温下,也不透过气体、容器自身不产生气体且气密性高的容器是优选的。作为能够适用于该耐热性容器的材质的具体例子,可列举出氮化铝、氮化硼、氮化硅等氮化物烧结体,氧化铝、氧化镁、氧化锆等氧化物烧结体,耐热镍铬铁合金(Incoloy)、耐热耐蚀镍基合金(Hastelloy)等耐热合金类,以及石英玻璃等。其中,从确保煅烧时的容器内的均热性的观点考虑,导热性优异的氮化物烧结体是优选的。

[0116] 可以认为,该耐热性容器具有的作用是将煅烧工序中的层叠体 110 附近的气氛与

煅烧炉内的其他气氛阻隔,并且可抑制下述现象:糊剂中的粘结剂分解和飞散而再附着到炉壁等上的分解物或其他污染源随着煅烧炉内的温度上升再飞散而与第一糊剂层 20 中的钛成分反应的现象。因此,该耐热性容器优选使用有盖的结构容器,使得能够将煅烧工序中的层叠体 110 附近的气氛与煅烧炉内的其他气氛阻隔。另外,耐热性容器可以是能形成完全密闭状态的容器,也可以具有能够将由于第一糊剂层 20、第二糊剂层 30 和第三糊剂层 40 中的粘结剂热分解而产生的气体放出到容器外的程度的间隙的容器。

[0117] 另外,耐热性容器的形状优选是在煅烧炉内耐热性容器内没有温度分布的这种大小的形状。由此,耐热性容器优选是由导热性优异的氮化物烧结合体形成的容器。

[0118] 在本发明中,由于存在不含氢化钛粉的第二糊剂层 30(根据情况,还存在第三糊剂层 40),防止了第一糊剂层 20 中的钛移动到金属层 50 的表面。在此处,通过非氧化性气氛下、在耐热性容器内煅烧层叠体 110,更有效地防止了第一糊剂层 20 中的钛移动到金属层 50 的表面。由此,在非氧化性气氛下在耐热性容器内煅烧时,更显著地发挥了以下说明的本发明的效果:充分地形成了氮化钛层 60,金属层 50 的密合性变得良好,同时可抑制金属层 50 表面的钛浓度,金属层 50 表面的镀覆性变得良好,金属层 50 表面的凹坑减少。

[0119] 煅烧可以在铜的熔点(1083℃)以下的温度下实施。其中,为了形成高精度的精密布线图案,优选在 800℃以上且 950℃以下的温度下实施。其中,如果在该煅烧温度范围内提高煅烧温度,获得了进一步减少金属层 50 中的空隙的效果。另外,煅烧时间可以根据布线图案、膜厚等适当确定,通常,如果在上述温度范围内保持数十秒以上且 1 小时以下,就能没有问题地进行煅烧。

[0120] (氮化钛层 60)

[0121] 氮化钛层 60 通过第一糊剂层 20 中的钛成分与氮化物陶瓷烧结合体基板 10 中的氮成分反应而在氮化物陶瓷烧结合体基板 10 与金属层 50 的界面形成。可确认,钛与氮化物陶瓷烧结合体的反应极快速地进行,反应产物对基板的润湿性良好。因此认为,由于形成了该氮化钛层,金属层 50 的密合性变得牢固。

[0122] 氮化钛层 60 除了氮化钛以外还可以含有铜、银、陶瓷成分等,以氮化钛层整体的质量为基准(100 质量%),含有 50 质量%以上的氮化钛,优选含有 70 质量%以上的氮化钛。对氮化钛层 60 的厚度没有特别限制,从使金属化层的密合性变得良好的观点考虑,下限为 0.05 μm 以上,优选为 0.10 μm 以上,更优选为 0.20 μm 以上,对上限没有特别限制,但在实际制造上,通常为 3.0 μm 以下,优选为 2.0 μm 以下。其中,该氮化钛层 60 的厚度可通过用电子显微镜观察金属化基板 100 的截面来确认。

[0123] (金属层 50)

[0124] 在氮化物陶瓷烧结合体基板 10 上层叠第一糊剂层 20,进一步,在该第一糊剂层 20 上层叠第二糊剂层 30(根据情况,还层叠第三糊剂层 40),通过煅烧所得第二层叠体 110,在氮化钛层 60 上形成金属层 50。

[0125] 理想的是,金属层 50 的构成为,相对于 100 质量份铜,含有 15 质量份以上且 80 质量份以下、优选 20 质量份以上且 60 质量份以下的银,且含有 5 质量份以下、优选 3 质量份以下的钛。

[0126] 其中,上述金属层 50 的构成成分的质量比是基于对所制造的金属化基板 100 进行分析和计算而获得的值。具体而言,用酸等对煅烧后获得的金属化基板 100 实施蚀刻处理,

仅使金属层 50 (不包括氮化钛层的部分) 溶解,通过分析所得溶液,可以确定上述质量比。

[0127] 金属层 50 中的银的含量过少时,金属层 50 的电阻倾向于增高,相反,银的含量过多时,材料价格增高,另外,在煅烧中倾向于容易发生金属层的变形。其中,后一种倾向可以认为是因为金属层 50 的熔点变低。另外,在上述范围内,如果增加银的含量,则具有减少金属层 50 中的空隙的效果和降低金属层 50 的电阻值的效果。

[0128] 钛不仅增高金属层 50 的电阻,而且,根据本发明人的研究,由于表面上偏析的钛成分(发明人推测该钛成分是氧化钛),观测到金属层 50 的表面的变色、镀覆性的降低。因此,优选的是,钛(氢化钛)在氮化钛形成反应中被全部消耗,在煅烧后的金属层 50 中不残留。然而,即使采用本发明的方法,也不容易将金属层 50 中的钛量设定为相对于 100 质量份铜为小于 0.5 质量份。另外,更难将钛量设定为小于 0.2 质量份。然而,如果钛含量为 5 质量份以下,可将变色、镀覆性降低等上述不良影响抑制在实用上可容许的范围内。此外,如果钛量为 3 质量份以下,则实用上没有特别的问题。

[0129] 如上所述,为了防止金属层的表面变色、使镀覆性变得良好,降低金属层 50 的表层部的钛浓度是重要的。钛成分由于煅烧气氛中的微量存在的氧等的影响,具有煅烧中容易扩散移动到金属层表面的性质。在本发明的方法中,由于仅仅在第一糊剂层中含有钛成分,因此可以抑制该钛成分的扩散移动。尤其,通过非氧化性气氛下在耐热性容器内煅烧,可以更有效地减低金属层 50 表面的钛浓度。

[0130] 这种效果可通过测定金属层 50 的表层部中的钛浓度来评价。即,可以通过用适合于表层部的组成分析的能量色散型 X 射线分析法在 10kV 的电子束的加速电压下测定时的铜和银的质量浓度之和(A)与钛的质量浓度(B)的比率(B/A)来评价。

[0131] 根据本发明人的研究,上述比率(B/A)超过 0.2 时,确认金属层 50 的表面变色、镀覆层与金属化层的密合性倾向于降低。对此,根据本发明的方法,可以将上述比率(B/A)设定为 0.01 以上且 0.2 以下,优选为 0.02 以上且 0.15 以下。

[0132] 对于通过以往的方法获得的金属化基板,即使通过蚀刻、研磨等对变色的金属层表面进行处理,也不可能将金属层表面的 B/A 值调整到本申请的优选的范围内。然而,在这种基板中,由于没有充分形成氮化钛层,因此金属层的密合强度是不充分的。

[0133] 与此相对,根据本发明的方法,通过用蚀刻或研磨对(煅烧后获得的)金属化基板 100 的金属层 50 的表面进行处理,具有金属层对基板的密合性高的特征,并且可以进一步提高表面镀覆性。

[0134] 从使布线图案的导电性变得良好、此外容易形成精密布线图案的观点考虑,金属层 50 的厚度优选为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0135] (金属化基板 100 的密合强度和导电性)

[0136] 可以认为,本发明的金属化基板 100 如上所述由于在氮化物陶瓷烧结体基板 10 与金属层 50 之间具有氮化钛层 60,因此,金属层 50 的密合强度增高,能够形成具有优选 2mm (意指边长 2mm 的正方形,面积为 4mm^2)的金属层图案评价时的密合强度为 50N 以上、更优选为 80N 以上、进一步优选为 90N 以上的金属化基板 100。

[0137] 另外,布线图案的接合强度如下测定:使用前端部直径为 $\phi 1.1\text{mm}$ 且前端部表面实施了镍镀覆的 42 合金制钉头引脚(nail head pin),在金属化基板 100 的金属层 50 表面实施 Ni/Au 镀覆,用 Pb-Sn 焊料将钉头引脚垂直地焊接到该镀覆膜上,以 10mm/分钟 的速度

沿垂直方向拉伸该钉头引脚,钉头引脚剥离时的强度为接合强度。

[0138] 另外,本发明的金属化基板 100 通过将金属层 50 的钛含量设定为规定量以下,含有规定量的银成分,另外,减少金属层 50 中的空隙,可以提高导电性,用四端子法测定的电阻率可以为 $7.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 以下,优选为 $7.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 以下。

[0139] 实施例

[0140] < 实施例 1 >

[0141] (糊剂组合物 1 的制作)

[0142] 使用研钵,将 15 质量份平均粒径为 $0.3 \mu m$ 的铜粉末、82 质量份平均粒径为 $2 \mu m$ 的铜粉末和 3 质量份平均粒径为 $5 \mu m$ 的氢化钛粉末与聚甲基丙烯酸烷基酯溶解在萘品醇中而形成的赋形剂(vehicle)预混合,然后使用三辊磨进行分散处理,制作糊剂组合物 1。

[0143] (糊剂组合物 2 的制作)

[0144] 使用研钵,将平均粒径为 $6 \mu m$ 的 Ag-Cu 合金粉末(BAg-8,组成:银 72wt%-铜 28wt%)与聚甲基丙烯酸烷基酯溶解在萘品醇中而形成的赋形剂预混合,然后使用三辊磨进行分散处理,制作糊剂组合物 2。

[0145] (金属化基板的制造)

[0146] 用丝网印刷法将所制作的上述糊剂组合物 1 印刷到厚度 $0.64mm$ 的氮化铝烧结体基板(Tokuyama Corporation 制造,商品名 SH-30)上,在 $100^\circ C$ 下干燥 10 分钟,形成第一糊剂层(第一糊剂层的厚度为 $15 \mu m$)。此时,由第一糊剂层形成前后的基板的质量变化算出基板上形成的第一糊剂层的质量。接着,用丝网印刷法在第一糊剂层上反复印刷上述糊剂组合物 2,在 $100^\circ C$ 下干燥 10 分钟,形成第二糊剂层(第二糊剂层的厚度为 $10 \mu m$)。此时,由第二糊剂层形成前后的基板的质量变化算出基板上形成的第二糊剂层的质量。减去作为粘结剂使用的聚甲基丙烯酸烷基酯的质量后的第一糊剂层与第二糊剂层的质量比(仅金属成分的质量比:第二糊剂层 / 第一糊剂层)为 0.68。由该第一糊剂层与第二糊剂层的质量比算出第一糊剂层和第二糊剂层加在一起的铜粉和合金粉末的总量为 100 质量份时的氢化钛粉的质量,结果为 1.8 质量份。另外,第一糊剂层和第二糊剂层加在一起的银成分与铜成分的质量比为 0.42 (银成分 / 铜成分)。

[0147] 接着,通过在真空中(真空度 $4 \times 10^{-3} Pa \sim 8 \times 10^{-3} Pa$)、在 $850^\circ C$ 下煅烧 30 分钟,获得金属化基板。此时,在将基板容纳到氮化铝制的装定器(setter)内(密闭容器内)的状态下进行基板的煅烧。所得金属化基板的金属化表面的色调是淡橙色的。金属化层(金属层)的厚度为 $20 \mu m$ 。以上糊剂组合物 1 和糊剂组合物 2 的组成在表 1 中示出,上述第一糊剂层和第二糊剂层的质量比(仅金属成分的质量比)、各糊剂层的厚度、氢化钛粉的量、银成分与铜成分的质量比、金属化基板的煅烧温度以及煅烧时间在表 2 中示出。所得金属化基板进行以下的分析、评价。结果在表 2、3 中示出。

[0148] < 实施例 2~3 >

[0149] 在实施例 1 中,除了将糊剂的原料组成设定为表 1 所示的组成以外,与实施例 1 同样地制作金属化基板,进行以下的分析和评价。结果在表 2 和 3 中示出。

[0150] < 实施例 4:图 2(a) 的实施方式 >

[0151] (糊剂组合物 1、2 的制作)

[0152] 在实施例 1 中,除了将糊剂的原料组成设定为表 1 所示的组成以外,与实施例 1 同

样地,制作糊剂组合物 1、糊剂组合物 2。

[0153] (糊剂组合物 3 的制作)

[0154] 使用研钵,将 20 质量份平均粒径为 $0.3\ \mu\text{m}$ 的铜粉末、80 质量份平均粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 的铜粉末与聚甲基丙烯酸烷基酯溶解在萘品醇中而形成的赋形剂(vehicle)预混合,然后使用三辊磨,进行分散处理,制作糊剂组合物 3。

[0155] (金属化基板的制造)

[0156] 用丝网印刷法将所制作的上述糊剂组合物 1 印刷到厚度 0.64mm 的氮化铝烧结体基板(Tokuyama Corporation 制造,商品名 SH-30)上,在 100°C 下干燥 10 分钟,形成第一糊剂层(第一糊剂层的厚度为 $14\ \mu\text{m}$)。此时,由第一糊剂层形成前后的基板的质量变化算出基板上形成的第一糊剂层的质量。接着,用丝网印刷法在第一糊剂层上反复印刷上述糊剂组合物 3,在 100°C 下干燥 10 分钟,形成第三糊剂层(第三糊剂层的厚度为 $11\ \mu\text{m}$)。此时,由第三糊剂层形成前后的基板的质量变化算出基板上形成的第三糊剂层的质量。接着,用丝网印刷法在第三糊剂层上反复印刷上述糊剂组合物 2,在 100°C 下干燥 10 分钟。进一步再次反复印刷糊剂组合物 2,进行干燥,形成第二糊剂层(第二糊剂层的厚度为 $21\ \mu\text{m}$)。此时,由第二糊剂层形成前后的基板的质量变化算出基板上形成的第二糊剂层的质量。减去作为粘结剂使用的聚甲基丙烯酸烷基酯的质量后的第一糊剂层与第二糊剂层的质量比(仅金属成分的质量比:第二糊剂层/第一糊剂层)为 1.7。另外,减去作为粘结剂使用的聚甲基丙烯酸烷基酯的质量后的第一糊剂层与第三糊剂层的质量比(仅金属成分的质量比:第三糊剂层/第一糊剂层)为 0.92。由该第一糊剂层与第二糊剂层的质量比(仅金属成分的质量比)和第一糊剂层与第三糊剂层的质量比(仅金属成分的质量比)算出所有糊剂层加在一起的铜粉和合金粉末的总量为 100 质量份时的氢化钛粉的量,结果为 2.3 质量份。另外,所有糊剂层加在一起的银成分与铜成分的质量比为 0.53(银成分/铜成分)。以后,与实施例 1 同样地煅烧,获得金属化基板。所得金属化基板进行以下的分析、评价。

[0157] < 实施例 5 :图 2(b) 的实施方式 >

[0158] (金属化基板的制造)

[0159] 用丝网印刷法将实施例 4 中制作的上述糊剂组合物 1 印刷到厚度 0.64mm 的氮化铝烧结体基板(Tokuyama Corporation 制造,商品名 SH-30)上,在 100°C 下干燥 10 分钟,形成第一糊剂层(第一糊剂层的厚度为 $14\ \mu\text{m}$)。此时,由第一糊剂层形成前后的基板的质量变化算出基板上形成的第一糊剂层的质量。接着,用丝网印刷法在第一糊剂层上反复印刷实施例 4 中制作的糊剂组合物 2,在 100°C 下干燥 10 分钟。进一步,再次反复印刷糊剂组合物 2,进行干燥,形成第二糊剂层(第二糊剂层的厚度为 $21\ \mu\text{m}$)。此时,由第二糊剂层形成前后的基板的质量变化算出基板上形成的第二糊剂层的质量。接着,用丝网印刷法在第二糊剂层上反复印刷实施例 4 中制作的糊剂组合物 3,在 100°C 下干燥 10 分钟,形成第三糊剂层(第三糊剂层的厚度为 $11\ \mu\text{m}$)。此时,由第三糊剂层形成前后的基板的质量变化算出基板上形成的第三糊剂层的质量。减去作为粘结剂使用的聚甲基丙烯酸烷基酯的质量后的第一糊剂层与第二糊剂层的质量比(仅金属成分的质量比:第二糊剂层/第一糊剂层)为 1.7。另外,减去作为粘结剂使用的聚甲基丙烯酸烷基酯的质量后的第一糊剂层与第三糊剂层的质量比(仅金属成分的质量比:第三糊剂层/第一糊剂层)为 0.90。由该第一糊剂层与第二糊剂层的质量比(仅金属成分的质量比)和第一糊剂层与第三糊剂层的质量比(仅金属成分

的质量比)算出所有糊剂层加在一起的铜粉和合金粉末的总量为 100 质量份时的氮化钛粉的质量,结果为 2.3 质量份。另外,所有糊剂层加在一起的银成分与铜成分的质量比为 0.53 (银成分 / 铜成分)。以后,与实施例 1 同样地煅烧,获得金属化基板。所得金属化基板进行以下的分析、评价。

[0160] < 比较例 1~4 >

[0161] 在实施例 1 中,除了将糊剂的原料组成设定为表 1 所示的组成以外,与实施例 1 同样地制作金属化基板,进行以下的分析和评价。其中,在比较例 1、3 和 4 中没有形成第二糊剂层。结果在表 2 和 3 中示出。

[0162] < 金属化层(金属层)的分析 >

[0163] (金属层的组成分析)

[0164] 将金属化基板浸渍在 50% 硝酸水溶液中,将金属层溶解,将所得溶液和黑色的沉淀物全部回收。此时,除去了金属层的基板上残留有黄金色的氮化钛层。在回收的溶液中进行进一步添加氢氟酸和过氧化氢,将黑色的沉淀物全部溶解之后,通过电感耦合等离子体(ICP)发射光谱分析进行溶液中的铜、银、钛成分的定量。所得分析结果在表 2 中示出(相对于每 100 质量份 Cu 的含量)。

[0165] (金属层表面的钛量的分析)

[0166] 用具有能量色散型 X 射线分析装置(Oxford Instruments 公司制造的 INCA Energy350)的扫描型电子显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation 制造的 S-3400N)分析金属层表面。分析时的电子加速电压为 10kV,由检测的元素的质量浓度算出钛质量浓度(B)与铜和银的质量浓度之和(A)之比(B/A)。结果在表 2 中示出。

[0167] (确认是否形成氮化钛层)

[0168] 将金属化基板包埋到树脂中,研磨,制作金属化基板截面的观察试料。用上述扫描型电子显微镜观察所得观察试料,确认基板与金属化层的界面处氮化钛层的厚度。结果在表 3 中示出。

[0169] < 金属化基板的评价 >

[0170] (金属层内的空隙量的评价)

[0171] 用上述扫描型电子显微镜观察上述所得金属化基板截面的观察试料(观察倍率 2000 倍,评价 $4 \times 10^{-3} \text{mm}^2$ 范围的金属层面积),评价金属层中的空隙的量。在金属层截面中,空隙所占的面积的比例小于 1% 时评价为“○”,1% 以上且小于 5% 时评价为“△”,5% 以上时评价为“×”。结果在表 3 中示出。

[0172] (金属层表面的凹坑的评价)

[0173] 用激光扫描显微镜观察金属化基板的金属层表面,评价金属层表面的凹坑状缺陷(以下简称为凹坑)的产生频率。内部包含凹坑的最小的圆的直径定义为凹坑的尺寸,测量其尺寸与产生数目。每 1mm^2 中尺寸为 $10 \mu\text{m}$ 以上的凹坑的数目少于 5 个的评价为“○”,5 个以上且小于 20 个评价为“△”,20 个以上评价为“×”。结果在表 3 中示出。

[0174] (金属层端部的溢出量的评价)

[0175] 以印刷和干燥后的糊剂层图案与基板的边界位置为基准时,按以下基准评价煅烧后从金属层端部溢出的金属化成分的溢出量。溢出量小于 $15 \mu\text{m}$ 判定为“○”, $15 \mu\text{m}$ 以上且小于 $50 \mu\text{m}$ 判定为“△”, $50 \mu\text{m}$ 以上判定为“×”。结果在表 3 中示出。

[0176] (金属化的体积电阻率的评价)

[0177] 通过 4 端子法测定金属化基板上形成的金属层图案的体积电阻率。

[0178] 结果在表 3 中示出。

[0179] (接合强度的评价)

[0180] 在所得金属化基板上实施约 $2.5\ \mu\text{m}$ 的化学镀镍,接着实施约 $0.4\ \mu\text{m}$ 的化学镀金,然后进行金属层的接合试验。在 2mm 见方的金属层图案上用 Pb-Sn 焊料焊接前端部直径 $\Phi 1.1\text{mm}$ 且前端部表面上实施了镀镍的 42 合金制钉头引脚,使得钉头引脚与基板垂直,以 $10\text{mm}/\text{min}$ 的速度垂直地拉伸引脚,记录从基板上断裂时的负荷。实施 5 次同样的试验,算出负荷的平均值。结果在表 3 中示出。另外,确认断裂时的破坏模式。结果在表 3 中示出。

[0181] [表 1]

[0182]

(表1)

	糊剂组合物1 (质量份)						糊剂组合物2 (质量份)					糊剂组合物3 (质量份)		
	Cu 0.3μm	Cu 2μm	Ag 0.6μm	Ag-Cu 6μm	TiH ₂ 5μm		Cu 0.3μm	Cu 2μm	Ag 0.6μm	Ag-Cu 6μm	Cu 0.3μm	Cu 2μm	Cu 0.3μm	Cu 2μm
实施例1	15	82	-	-	3		-	-	-	100				
实施例2	15	80	-	-	5		-	-	100					
实施例3	11	57	27	-	5	40	-	-	60					
实施例4	18	74	-	-	8		-	-	100	20	80			
实施例5	18	74	-	-	8		-	-	100	20	80			
比较例1	15	80	-	-	5									
比较例2	20	80	-	-	-		-	-	100					
比较例3	15	40	-	40	5									
比较例4	-	-	-	90	10									

[0183] [表 2]

[0184]

(表2)

	糊剂层的厚度(μm)	质量比(第一糊剂层/第二糊剂层)	质量比(第三糊剂层/第一糊剂层)	相对于100质量份铜成分和银成分的氧化钛粉的量(质量份)	质量比(银成分/铜成分)	燃烧条件			金属层中,相对于每100质量份Cu的含量(质量份)		金属层表面的钛浓度(B/A)
						温度(°C)	时间(min)	气氛	Ag	Ti	
实施例1	第一糊剂层: 15 第二糊剂层: 10	0.68	/	1.8	0.42	850	30	真空	41	0.7	0.08
实施例2	第一糊剂层: 15 第二糊剂层: 10	0.72		3	0.45	850	30	真空	43	1.2	0.09
实施例3	第一糊剂层: 14 第二糊剂层: 12	0.99		2.6	0.56	850	30	真空	55	1.1	0.06
实施例4	第一糊剂层: 14 第三糊剂层: 11 第二糊剂层: 21	1.7		2.3	0.53	850	30	真空	53	0.9	0.12
实施例5	第一糊剂层: 14 第三糊剂层: 11 第二糊剂层: 21	1.7	0.9	2.3	0.53	850	30	真空	52	0.9	0.1
比较例1	第一糊剂层: 15	/	/	5.3	0	850	30	真空	0	5	0.14
比较例2	第一糊剂层: 15 第二糊剂层: 11			0.71	0	0.43	850	30	真空	42	0
比较例3	第一糊剂层: 15	/	/	5.3	0.44	850	30	真空	42	1.3	0.1
比较例4	第一糊剂层: 15			2.57	11.1	2.57	850	30	真空	259	18

[0185]

[表3]

[0186]

	TiN层的厚度 (μm)	金属层内的空隙	有无凹坑	图案的溢出	体积电阻率 ($\text{W}\cdot\text{m}$)	接合强度 (N)	破坏模式
实施例1	0.4	○	○	○	3.2×10^{-8}	112	引脚断裂或焊料内断裂
实施例2	0.6	○	○	○	4.3×10^{-8}	114	引脚断裂或焊料内断裂
实施例3	0.5	○	○	○	3.7×10^{-8}	110	引脚断裂或焊料内断裂
实施例4	0.4	○	○	○	4.1×10^{-8}	111	引脚断裂或焊料内断裂
实施例5	0.4	○	○	○	4.0×10^{-8}	108	引脚断裂或焊料内断裂
比较例1	0	×	○	○	2.5×10^{-7}	/	基板/金属层间剥离
比较例2	0	○	○	○	2.6×10^{-8}		基板/金属层间剥离
比较例3	0.7	×	×	○	6.6×10^{-8}	106	引脚断裂或焊料内断裂
比较例4	0.9	○	○	×	9.1×10^{-8}	113	引脚断裂或焊料内断裂

[0187] 在比较例1的制造方法中,由于在糊剂组合物中不含Ag成分,在煅烧时没有生成液相,因此,烧结变得不充分,发现基本上没有形成氮化钛层。因此,金属化基板的接合强度极小,在金属化基板上实施化学镀镍时,在镀覆的预处理工序中金属化层剥离,因此不能进行接合强度的试验。在比较例2的制造方法中,由于在糊剂组合物中不含氮化钛粉,确认在所得金属化基板中没有形成氮化钛层。因此,金属化基板的接合强度极小,在金属化基板上实施化学镀镍时,在镀覆的预处理工序中金属化层剥离,不能进行接合强度的试验。在比较例3的制造方法中,在第一糊剂层上没有形成包含Ag-Cu合金粉末的第二糊剂层,取而代之在第一糊剂层中添加Ag-Cu合金粉末,在煅烧时,Ag-Cu合金粉末熔融时生成的大量空隙没有被填埋而在金属层中残留。因此,金属层表面上见到了凹坑,在金属层内见到了空隙。在比较例4的制造方法中,使用Ag-Cu合金粉末作为糊剂组合物,在所得金属化基板中的金属层中的银含量非常多。因此,金属化图案的溢出较多。

[0188] < 实施例6 >

[0189] (糊剂组合物1的制作)

[0190] 在将1.2质量份丙烯酸类树脂(聚甲基丙烯酸烷基酯)、1.9质量份乙基纤维素(等级7cps)和0.3质量份分散剂溶解在萘品醇中而形成的赋形剂中,添加40.7质量份平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 的铜粉末、59.3质量份平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 的铜粉末、40.7质量份平均粒径为 $0.6\mu\text{m}$ 的银粉末和7.4质量份平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 的氮化钛粉末,使用研钵预混合,然后使用三辊磨进行分散处理,制作糊剂组合物1。对于所得糊剂组合物1,使用螺旋方式粘度计(Malcom Co., Ltd. 制造,PCU-2-1),按照JIS Z3284附录6的方法,测定改变转子转速时的 25°C 下的粘度($\text{Pa}\cdot\text{s}$),算出触变指数(TI)。结果在表4中示出。

[0191] (糊剂组合物 2 的制作)

[0192] 在将 4 重量份聚甲基丙烯酸烷基酯和 0.2 质量份分散剂溶解在萘品醇中而形成的赋形剂中,添加 50 质量份平均粒径为 $6\ \mu\text{m}$ 的 Ag-Cu 合金粉末(BAg-8,组成:银 72wt%-铜 28wt%)、35 质量份平均粒径为 $0.3\ \mu\text{m}$ 的铜粉末和 15 质量份平均粒径为 $2\ \mu\text{m}$ 的铜粉末,使用研钵预混合,然后使用三辊磨进行分散处理,制作糊剂组合物 2。

[0193] (金属化基板的制造)

[0194] 使用具有线宽 $80\ \mu\text{m}$ 、长度 $320\ \mu\text{m}$ 的十字型图案的丝网印刷版(325 目,乳剂厚 $7\ \mu\text{m}$),在厚度 0.64mm 的氮化铝烧结体基板(Tokuyama Corporation 制造,商品名 SH-30)上丝网印刷上述制作的糊剂组合物 1,在 100°C 下干燥 10 分钟,形成第一糊剂层。

[0195] 接着,使用具有线宽 $40\ \mu\text{m}$ 、长度 $280\ \mu\text{m}$ 的十字型图案的丝网印刷版(325 目,乳剂厚 $7\ \mu\text{m}$),在第一糊剂层上丝网印刷上述制作的糊剂组合物 2,在 100°C 下干燥 10 分钟,形成第二糊剂层。此时,以使得糊剂组合物 2 不会从第一糊剂上溢出而印刷到氮化铝烧结体基板上、第一糊剂层的十字图案中心与第二糊剂层的十字图案中心重叠的方式,进行位置重合、印刷。接着,通过在真空中(真空度 $4\times 10^{-3}\text{Pa}\sim 8\times 10^{-3}\text{Pa}$)、在 850°C 下煅烧 30 分钟,获得金属化基板。除此以外,使用具有边长 10mm 的正方形图案的丝网印刷版(325 目,乳剂厚 $7\ \mu\text{m}$),用同样的方法制作金属化基板。

[0196] (金属层图案形状的评价)

[0197] 如图 4 所示,用激光显微镜观察形成有十字型的金属层 81 的金属化基板表面,测定连接十字型 81 的相对凹角的顶点的线段的长度 83。其中,在顶点不明确的情况下为长度最短的线段。求出测定所获得的长度 83 与连接印网掩模中十字型 82 的相对凹角的顶点的线段的长度 84 之差(μm),作为图案渗出量。结果在表 4 中示出。

[0198] (金属层表面的平滑性的评价)

[0199] 使用表面粗糙度计(东京精密公司制造,SURFCOM 554A)测定上述获得的具有长度 10mm 的正方形金属层图案的金属化基板的金属层表面,求出算术平均粗糙度(Ra) (μm)。结果在表 4 中示出。

[0200] < 实施例 7~11 >

[0201] 在实施例 6 中,除了将糊剂组合物 1 的原料组成设定为表 4 所示的组成以外,与实施例 6 同样地制作金属化基板,进行评价。结果在表 4 中示出。

[0202] [表 4]

[0203]

(表4)

	糊剂组合物1 (质量份)						Ti	粘 度 (25℃ , 10rpm)	图案渗 出 量	Ra
	Cu 0.3μm	Cu 2μm	Ag 0.6μm	TiH ₂ 5μm	丙烯酸类 树脂	乙基纤维 素				
实施例6	40.7	59.3	40.7	7.4	1.2	1.9	0.64	476	27	0.4
实施例7	40.7	59.3	40.7	7.4	4.7	0.4	0.68	386	30	0.5
实施例8	40.7	59.3	40.7	7.4	2.4	1.5	0.96	83	24	0.5
实施例9	40.7	59.3	40.7	7.4	5.9	0	0.24	264	42	0.4
实施例10	100	0	40.7	7.4	5.9	0	0.5	205	34	0.5
实施例11	16.3	83.7	40.7	7.4	5.9	0	0.11	203	77	0.4

[0204] 在实施例 9~11 中,平均粒径为 0.3 μm 的铜粉的配合量越大,触变指数越高,与此相随,图案渗出量减少。

[0205] 在实施例 6~8 中,由于配合了作为粘结剂的乙基纤维素和丙烯酸类树脂,因此,与仅配合丙烯酸类树脂的实施例 9 相比,虽然平均粒径为 $0.3\ \mu\text{m}$ 的铜粉的配合量相同,但触变指数增高,与此相随,图案渗出量也减小。另外,不论触变指数如何,算术平均粗糙度(Ra)为基本上相同程度的值,考虑这是因为层叠第二糊剂层并煅烧所带来的表面平滑化的作用。

[0206] 产业上的可利用性

[0207] 通过本发明的方法制造的金属化基板 100 可适合用于搭载半导体元件。

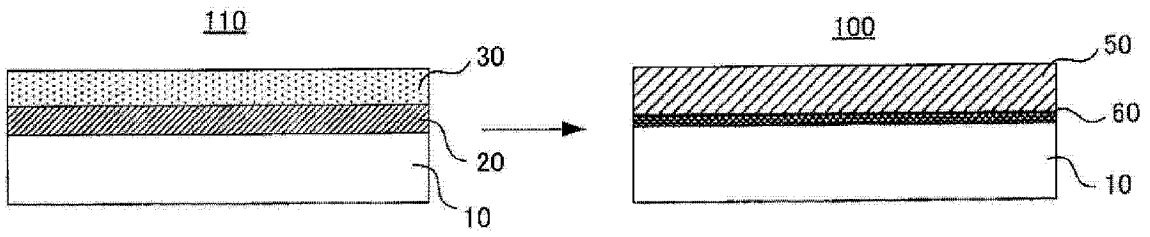


图 1

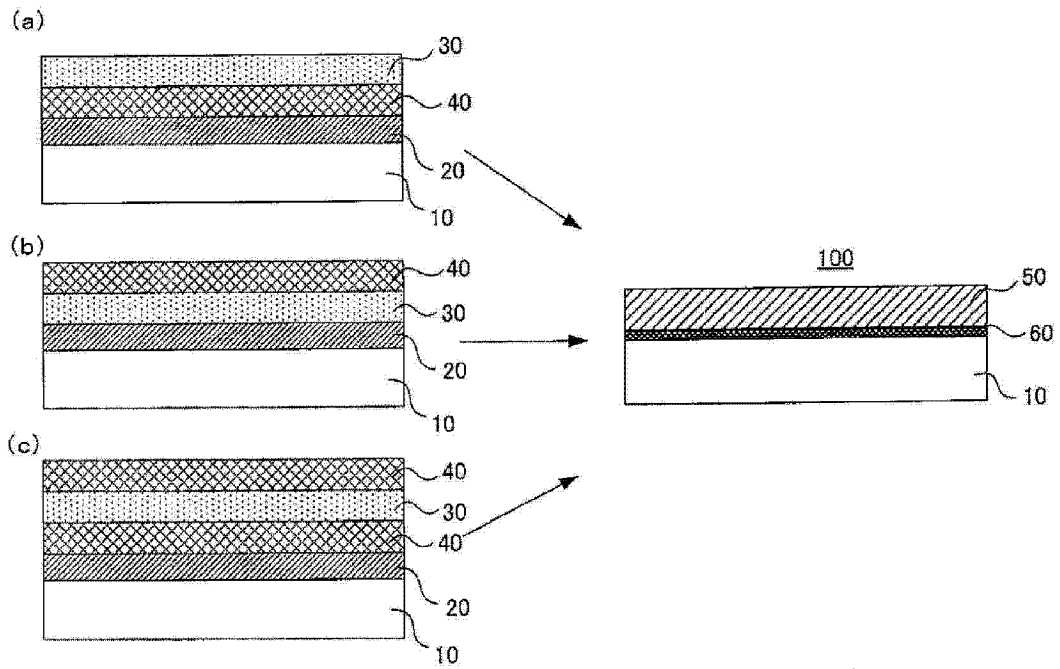


图 2

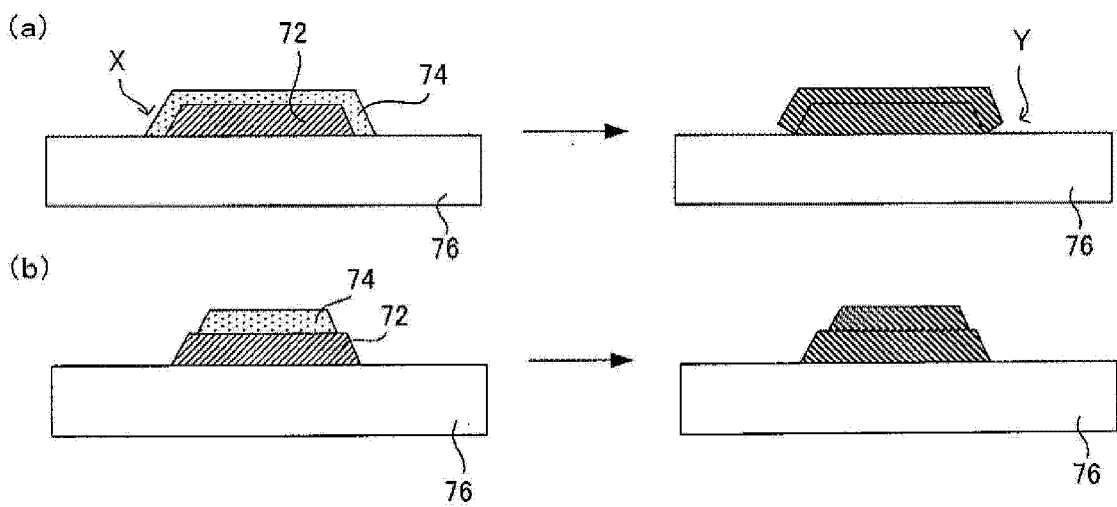


图 3

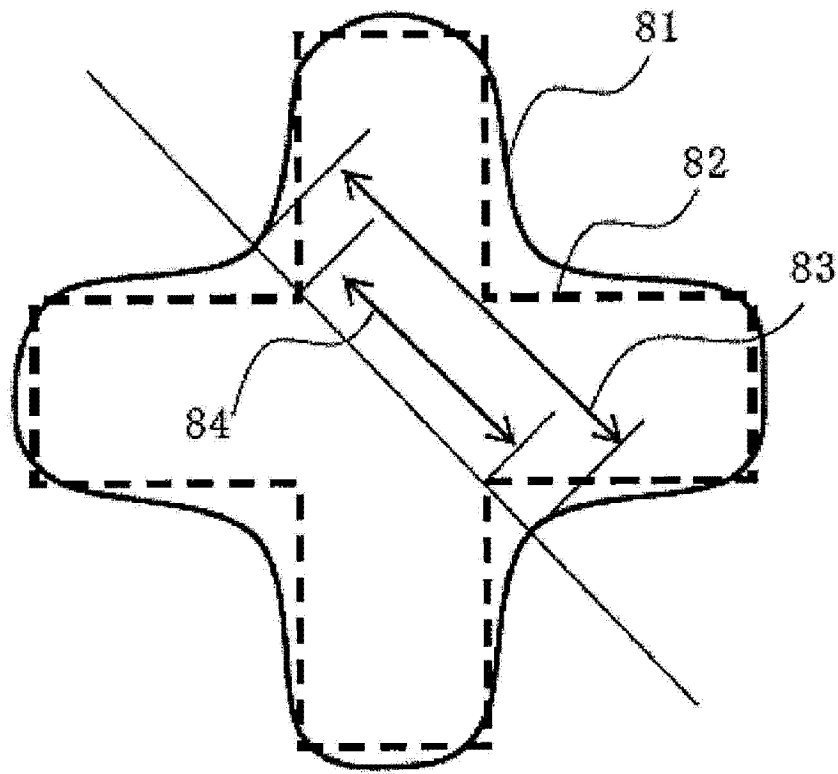


图 4