(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3586957号
(P3586957)
(45)発行日　平成16年11月10日(2004.11.10)　(24)登録日　平成16年8月20日(2004.8.20)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C08J 7/04	C08J 7/04	Z
H05K 3/20	H05K 3/20	C
// C08L 101:00	C08L 101:00	

請求項の数 2　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平8-38021
(22)出願日　平成8年2月26日(1996.2.26)
(65)公開番号　特開平9-227703
(43)公開日　平成9年9月2日(1997.9.2)
審査請求日　平成15年2月19日(2003.2.19)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号
(72)発明者　尾形　知彦
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　岩永　慶二
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　正木　孝樹
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内

審査官　森川　聡

最終頁に続く

(54)【発明の名称】パターン形成用フィルム

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
セラミックス基板上に回路パターンを転写するパターン形成用フィルムであって、剥離強度が３～７Ｎ／２４ｍｍであることを特徴とするパターン形成用フィルム。
【請求項２】
上記パターン形成用フィルムがプラスチックフィルムであり、その少なくとも片面が１０ｎｍ以下の厚みの離型剤により被覆されることを特徴とする請求項１記載のパターン形成用フィルム。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は焼成セラミックス多層基板などの形成に好適に用いられるセラミックグリーンシート、またはセラミックス焼成基板等の上に回路パターンを作成するために用いる転写用フィルムに関するものであり、さらに詳しくは半導体素子を搭載し、かつそれら相互に配線した高密度実装などに好適に用いられる焼成セラミックス基板、特に多層セラミック基板に好適に用いるセラミックで作製したグリーンシート、またはセラミックス焼成基板上に回路パターンを作成するために用いる転写用フィルムに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
近年、電子部品の高速化、高周波化、小型化が進むにつれ、それらを実装するためのセラ

ミックス基板にも微細かつ高密度な配線パターンを形成することが要求されている。本発明は、セラミックグリーンシート、またはセラミック焼成基板等の上にパターンを形成する方法に関するものである。

【０００３】

従来は、ビアホールを形成したグリーンシートに、導体を充填し、スクリーン印刷法により導体ペースト、絶縁体ペースト、誘電体ペーストにより回路パターンを形成する方法がとられている。半導体装置用のセラミックパッケージの内部配線である導体回路は、銅、銀、金パラジウム、ニッケル、タングステン、モリブデンおよびこれらの合金からなる導体ペーストをセラミック基板にスクリーン印刷し、次いで、各層を熱圧着して積層品とした後、６００～１６００℃で焼成して形成される。近年特に、コンピュータープロセシングユニット（ＣＰＵ）を搭載するパッケージの小型化、高集積化の要求が高く、従来のスクリーン印刷では、内部配線のライン・アンド・スペースには微細化の限界があった。

【０００４】

さらに、スクリーン印刷法で形成された配線の断面形状は、凸型あるいは凹型となり頂部に平らな部分の少ない傾向がある。そのため、半導体素子を搭載してワイヤボンディングするセラミックパッケージでは配線幅が狭いと、頂部の平らな部分がほとんどなくなりワイヤボンディングする際、滑りの不具合が生じる問題があった。

【０００５】

これに対して、特開昭６３－２６５９７９号公報、特開平５－６７４０５号公報および特開平５－２０４１５１号公報に記載のようにフォトリソグラフィ（写真製版技術）法を利用して微細なパターン形成ができる感光性ペースト法が提案されている。この感光性ペーストは導体、誘電体または絶縁体粉末に、感光性樹脂、光開始剤および溶剤などを含んだ組成物のペーストからなる。このペーストを焼成後のセラミック基板などにスクリーン印刷法で塗布した膜を乾燥後、回路パターンを有するフォトマスクを用いて紫外線を照射、露光部を硬化する。この方法によれば、スクリーン印刷法に対して、微細かつ矩形形状のパターンが得られる。しかしながら、焼成していない従来のグリーンシートに感光性ペーストを用いてパターンを形成しようとする場合には、グリーンシートの耐薬品性や耐溶解性が劣るためにペーストに含有する有機溶媒とグリーンシート中のポリマーバインダーとが反応し、グリーンシートの耐久性が低下すること、現像時に未露光部の除去が非常に難しいことなどの問題があった。

【０００６】

また、上記のパターン形成において、ビア形成、ビアへの導体埋込、パターンの積層など加工度の高いグリーンシートやセラミック基板にさらにパターン形成する場合は、失敗した場合、大きな歩留まり低下とコスト高をひき起こすという問題もあった。

【０００７】

一方で、歩留まり低下を防ぐ方法として、フィルム転写法が知られている。フィルム転写法は、まず、あらかじめ表面を離型処理したフィルム表面にペーストによりパターン形成を行った後、これをグリーンシートまたはセラミック焼成基板上に熱圧着により転写する方法である。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、通常の離型剤による処理を行ったフィルムは、ペーストとの反発性が高く、良好なパターン形成が難しいこと、また、離型処理を行わないフィルムでは剥離性が悪く、形成したパターン通りの転写が難しいなどの問題があった。

【０００９】

本発明の目的は、グリーンシート、またはセラミックス焼成基板上に、回路パターンを作成する場合において、歩留まりを向上させ、配線設計が容易で、かつ微細パターンの形成が可能になる方法を提供することにあり、そのためにフィルム転写法において、微細パターンの形成および転写が可能でグリーンシート、セラミック基板にダメージを与えることのない転写用フィルムを提供することにある。これにより、８０μｍ以下の微細かつ矩形

断面のパターンを歩留り良く形成することが可能となる。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、剥離強度が３～７Ｎ／２４ｍｍであることを特徴とするパターン形成用フィルムにより達成される。

【００１１】

また、かかる本発明の目的は、プラスチックフィルム表面が１０ｎｍ以下の厚みの離型剤により被覆されることを特徴とするパターン形成用フィルムにより達成される。

【００１２】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のパターン転写用フィルム、およびこれを用いて基板上にパターンを形成する方法について述べる。基板は、グリーンシート、セラミック焼成基板等を用いるが、ここではグリーンシート、特に微細で矩形断面が得られる感光性グリーンシートを用いた場合について詳述する。

【００１３】

本発明におけるセラミックグリーンシート基板としては、通常のセラミックグリーンシート、感光性グリーンシートまたはこれらの焼成基板を使用できる。すなわち、セラミックス粉末、有機バインダー、可塑剤、溶媒および必要に応じて分散剤などを適宜配合した後、混合してスラリーとした後、該スラリーをドクターブレード法などの公知の方法によってシートとしたものである。通常、セラミックグリーンシートの厚みは５０～３００μｍ程度である。セラミックグリーンシート基板に含有されるセラミック粉末としては特に限定されず、低温あるいは高温焼成用などの公知のセラミック絶縁原料がいずれも適用できる。通常、低温用は８５０～１０００℃、高温用は１４００～１６５０℃で焼結できるセラミック絶縁材料である。

【００１４】

本発明において使用されるセラミックス粉末としては、セラミックス粉末単独、ガラス－セラミックス複合系、結晶化ガラスなどがあげられる。

【００１５】

セラミックス粉末単独で用いる場合の例としては、アルミナ（Al_2O_3）、ムライト（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）、コーディライト（$5SiO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 2MgO$）、シリカ（$SiO_2$）、窒化アルミ（ＡｌＮ）などの粉末あるいは低温焼成用ガラスセラミックス粉末があげられる。これらのセラミックス粉末の純度は９０重量％以上のものが好ましく用いられる。

【００１６】

ガラス／セラミックス複合系の例としては、例えばSiO_2、Al_2O_3、ＣａＯ、B_2O_3および必要に応じてＭｇＯおよびTiO_2などを含むガラス組成粉末と、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ベリリア、ムライト、コーディライト、スピネル、フォルステライト、アノーサイト、セルジアン、シリカおよび窒化アルミの群から選ばれる少なくとも一種の無機フィラー粉末との原料混合物があげられる。

【００１７】

また、本発明に感光性グリーンシートを用いる場合は、例えば以下のような組成のものを用いる。

【００１８】

（ａ）セラミックス粉末　；７０～９５重量％

（ｂ）側鎖にカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物；３０～５重量部

（ｃ）光重合開始剤　　；（ｂ）に対して２～２５重量％

（ｄ）紫外線吸光剤　　；（ａ）に対して０．０１～５重量％

上記においてより好ましくは、セラミックス粉末（ａ）、（ｂ）および（ｄ）成分のそれぞれを７５～９０重量％、２５～１０重量％、および０．０５～１重量％の範囲に選択す

るのがよい。この範囲にあると露光時において紫外線が良く透過し、光硬化の機能が十分発揮され、後の現像時における未露光部の残膜の発生をほとんどなくすことができ、高い真円度を有するビアホールの形成ができる。また特に（ｂ）成分であるアクリル系共重合体と光反応性化合物の合計量をこの範囲にすることにより焼成後の焼結体が緻密になり、高強度のセラミックス基板が得られる利点がある。感光性樹脂組成物中には、必要に応じて安定化剤、増感剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、分散剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などを添加することもできる。感度を向上させるために、２，４－ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントンなどの増感剤を用いてもよい。増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。レベリング剤の具体的な例としては、特殊ビニル系重合物、特殊アクリル系重合物、アニオン系界面活性剤、、特殊変性シリコン系などがあげられる。

【００１９】

次に、アルミナシート、窒化アルミシート、低温焼成用ガラス／セラミックスシートを例にシート成形方法について述べる。

【００２０】

アルミナシートは、酸化アルミニウム（Al_2O_3）９２％以上、無水珪酸（SiO_2）２～１０％、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムをそれぞれ０．５～５％添加した混合粉末をアトライターを用いて湿式で、平均粒子径１～５μｍになるまで混合、粉砕した。この混合粉末１００部にさらにバインダー、溶媒、可塑剤、および分散剤としてアクリル系樹脂５～２０部、トルエンとイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）の混合溶媒１０～３０部、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）１～５部、カチオン系分散剤０．５～３部を加えて十分攪拌混合した後、真空脱泡し、粘度を３０００ｃｐｓ以下に調整したスラリーを用いてドクターブレード法により厚み５０～３００μｍのセラミックス・グリーンシート基板を作製した。成形は紫外線を遮断した室内でポリエステルのキャリアフィルムとブレードとの間隔を０．１～１．０ｍｍとし、成形速度０．１～１．０ｍ／ｍｉｎでドクターブレード法によって行う。

【００２１】

窒化アルミシートは、比表面積１～１０m^2／ｇの窒化アルミ（ＡｌＮ）粉末に焼結助剤として、酸化イットリウムを１～５％、酸化アルミニウムを０．５～２％、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）を０．５～３％添加して、アトライターで平均粒子径１～５μｍになるまで混合、粉砕した。この混合粉末１００部にさらにバインダ、溶媒、可塑剤成分として、アクリル樹脂を５～２０部、１，１，１－トリクロルエタン２０～３０部、ｎ－ブタノール１５～２５部、テトラクロルエチレン１０～２０部、ジブチルフタレート３～１０部を加えて十分混合した後、真空脱泡し、粘度３０００ｃｐｓ以下に調整したスラリーをドクタブレード法により厚み５０～３００μｍのセラミックス・グリーンシート基板を作製する。

【００２２】

ガラス／セラミックスシートは、ガラス／セラミックス粉末の組成は９６％以上の高純度アルミナ粉末２０～８０％と硼硅酸塩ガラス２０～８０％である。ガラス組成は、SiO_2；３０～９０％、ＢａＯ；１～５％、Al_2O_3；５～１５％、B_2O_3；１０～３０％、Na_2O；０．５～５％である。ガラス粉末は予めアトライターにて微粉末した平均粒子径、１～３μｍ、比表面積、０．５～５m^2／ｇの粉末を使用した。次にこの粉末１００部にさらにバインダ、溶媒、可塑剤、分散剤としてポリビニルブチラール５～１５部、トルエン、メチルエチルケトンおよびイソプロピルアルコールの混合溶媒１５～３０部、可塑剤１～５部、カチオン系分散剤０．５～３部を加えて十分混合した後、真空脱泡し、粘度１５００ｃｐに調整したスラリーをドクターブレード法で厚み５０～５００μｍのセラミックグリーンシート基板を作製した。

【００２３】

上記基板は、いずれも金型プレス、数値制御（ＮＣ）ドリル、レーザー法等によって、所

定のビア加工を行う。感光性グリーンシートの場合は、フォトリソ法により、露光、現像して、より微細なパターンのビアが得られるので好ましい。ビア加工後、アルミナシートは大気中、１５００～１６００℃にて１～５時間、ガラス／セラミックスシートは大気中、６００～１０００℃にて１～５時間、窒化アルミシートの場合は、還元雰囲気または不活性ガス雰囲気下で１４００～１６００℃、１～５時間焼成することにより、セラミック焼成基板が得られる。フィルム転写は、このようにして得られたセラミック焼成基板上にも適用できる。焼成基板の場合は、上記のアルミナ、窒化アルミまたは低温焼成用セラミックなどが用いられるが、焼成後の基板中に残存する炭素量は２５０ｐｐｍ以下であることが好ましい。そうでないと多層基板の気孔率の低下、強度低下、誘電率の増加、誘電損失の増加、リーク電流の増加あるいは絶縁抵抗の低下などの問題を生ずる。また残存炭素量はより好ましくは１００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは５０ｐｐｍ以下である。

【００２４】

転写用のベースフィルムとしては、たとえばポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ナイロンフィルムなどが用いられる。本目的のフィルムとしては転写や露光・現像時のハンドリング性に優れ、適度な離型性を有するフィルムが好ましい。とりわけ、ベースフィルムとして、耐熱性、耐久性に優れ、パンチング性がよく、汎用で安価なポリエステルフィルムを用いるのが好ましい。この様な転写フィルムの物性としては次の範囲で選択するのが好ましい

（ａ）フィルム厚み　　；２５～３００μｍ
（ｂ）引張強度　　；３０００～５０００ＭＰａ
（ｃ）表面状態　　；０．０２～０．１５μｍ

上記のフィルムには、表面にワックスコート、メラミンコートあるいはシリコンコートなどの離型処理が施されることが必要である。

【００２５】

塗布方法は、塗布液をフィルム上にバーコート、ディップコート、スピンコートなどの一般的な方法で塗布し、乾燥を９０～１６０℃、１０～６０秒で行う。一定厚みに塗布された溶液は乾燥後、溶媒部分が揮発して離型剤による剥離層が形成される。剥離層の厚みは、離型剤溶液の濃度と、塗布膜の厚みに依存する。たとえば、濃度０．１％の離型剤溶液をフィルム上に、厚さ１０μｍで均一に塗布した後、乾燥により溶媒を揮発させると、約１０ｎｍの剥離層が形成されることになる。

【００２６】

剥離層は１０ｎｍ以下が望ましく、上記において離型剤溶液の濃度は０．１～０．００５重量％の範囲にすることによって、この厚みを得ることができる。剥離層があまり厚いとペーストを塗布する際に反発性が高すぎて良好なパターンが形成できない。

【００２７】

感光性ペーストを用いてグリーンシート上にパターンを形成する場合には、まず、通常のスクリーン印刷法あるいはドクターブレード法でフィルム上に塗布する。次に回路パターンを有するフォトマスクを用いて紫外線を照射して露光し、感光性ペーストを光硬化する。次に未露光部を現像液で除去してマスク通りの微細なパターンを得る。

【００２８】

露光に用いられる紫外線の光源としては、たとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は感光性樹脂の塗布膜の厚みによっても異なるが、５～１００ｍＷ／ｃｍ^2　の出力の超高圧水銀灯を用いて１～３０分間露光を行なうことが好ましい。

【００２９】

露光後、現像液を使用して現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法で行なう。現像液としては前記の側鎖または分子末端にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物および光重合開始剤の混合物が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。またアクリル系共重合体の側鎖にカルボキシル基が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカ

リ水溶液として水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。有機アルカリの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常０．０１～５重量％、より好ましくは０．１～１重量％である。アルカリ濃度が低すぎれば未露光部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、露光部の剥離を引き起こし、また腐食させるおそれがあり良くない。

【００３０】

こうして得た転写フィルムをセラミックグリーンシート、またはセラミック焼成基板に重ね合わせた後、１００℃～１５０℃に加熱した加圧用ローラーで１～１．５ＭＰａで加圧して導体パターンをセラミックグリーンシートに転写する。

【００３１】

グリーンシートのヴィアホールに導体を埋め込む場合に、超硬ドリルでヴィアホールを形成したグリーンシートが使用されるが、埋め込みの仕方は銅、銀、銀－パラジウム、タングステン、モリブデンあるいは金導体ペーストを充填してヴィアホール内に配線用の層間接続用の導体を形成する。このグリーンシートのヴィアホールに対する導体ペーストの埋め込みは層数ごとに繰り返し行う。

【００３２】

このようにグリーンシート表面に所定の導体、抵抗体、誘電体あるいは絶縁体パターンを印刷する。またヴィアホールを形成するのと同様の方法でガイド穴をあける。次に必要な枚数のシートをガイド孔を用いて積み重ね、９０～１３０℃の温度で５～２０ＭＰａの圧力で接着し、多層基板からなるシートを作製する。

【００３３】

次に、焼成炉にて上記のシートを焼成し、ビアホールへの導体充填およびパターン形成されたセラミックス多層基板が作製される。焼成雰囲気や温度はセラミックス基板や導体の種類によって異なる。セラミックスあるいはガラス／セラミックスからなる低温焼成多層基板の場合は、６００～１０００℃の温度で数時間保持して絶縁層を焼成する。アルミナや窒化アルミやムライト基板では、１４５０～１６００℃の温度で数時間かけて焼成する。Ｃｕ、Ｗ、Ｍｏ、Ｗ－Ｍｏ、Ｍｎ－Ｍｏなどの導体では、窒素などの中性や水素を含む還元性雰囲気で焼成する必要がある。焼成時に感光性ペーストおよびセラミックグリーンシート中に含まれる側鎖または分子末端にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応重合性化合物、非感光性樹脂バインダ、有機染料、可塑剤あるいは溶媒などの有機物の酸化、蒸発を可能にする雰囲気であればよい。そのようなものとして導体がＣｕ、Ｗ、Ｍｏ、Ｗ－Ｍｏ、Ｍｎ－Ｍｏでは酸素を３～１００ｐｐｍ含有し、残部が窒素あるいはアルゴンなどの中性ガスまたは水蒸気で制御した雰囲気中で焼成できる。焼成温度は有機バインダー完全に酸化、蒸発させる温度として３００～６００℃で５分～数時間保持した後、８５０～１６００℃の温度で数時間保持してからセラミックス多層基板を作製する。

【００３４】

フィルム転写は図１に示すように、ペースト原料粉末、感光性樹脂、溶剤を所定量調合して混合し、離型処理したフィルム上に塗布する。この時のフィルムは離型剤の塗布によって剥離強度が３～７Ｎ／２４ｍｍに調製されたものを用いる。剥離強度の測定方法は、２４ｍｍ幅の接着テープを剥離処理したフィルム表面に貼りつけ、引張試験機により引き剥がしを行う。この時の引き剥がし荷重を剥離強度とする。３Ｎ／２４ｍｍ未満では剥離性が強すぎて導体ペーストをはじくため、フィルム上に均一にパターン形成ができない。また、７Ｎ／２４ｍｍを越えると剥離性が弱すぎて、フィルム上にパターン形成した後転写むらが生じる問題がある。このため、剥離強度は３～７Ｎ／２４ｍｍの範囲が好ましく、より好ましくは４～６．５Ｎ／２４ｍｍがよい。

【００３５】

つぎに、パターン形成に用いるペーストの作製方法について述べる。

【００３６】

感光性導電ペーストの作製に用いる導電粉末は、銅、銀、金、パラジウム、ニッケル、モリブデンおよびタングステンがある。いずれも多面体形状の平均粒子径１～１０μｍ、比表面積０．１～６ｍ^2　／ｇである粉末が好ましい。

【００３７】

これに、４０％のメタアクリル酸（ＭＡＡ）、３０％のメチルメタアクリレート（ＭＭＡ）および３０％のスチレン（Ｓｔ）からなる共重合体のカルボキシル基（ＭＡＡ）に対して０．４当量（４０％に相当する）のグリシジルメタアクリレート（ＧＭＡ）を付加反応させたポリマーとトリメチロール・プロパン・トリアクリラートを添加したモノマーを加える。

【００３８】

さらに、溶媒として、γ－ブチロラクトン、光重合開始剤として、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパノン－１と２，４－ジエチルチオキサントンを添加した（ポリマーとモノマーとの総和に対してそれぞれ２０％）が用いる。

【００３９】

基板との接着性を向上させるために、ガラスフリットが添加される。その成分は、RuO_2　－ガラス粉末、LaO_6　－ガラス粉末、SnO_2　添加品－ガラス粉末あるいは珪素化物－ガラス粉末に使用されるガラス粉末である。これらの総量は９０～３０重量％で、その組成は、Al_2O_3　１０～３０重量％、B_2O_3　６～３０重量％、SiO_2　１０～４５重量％、ＣａＯ５～４０重量％、ＺｎＯ１５～５０重量％であり、残部が１０～７０重量％のRuO_2　、LaB_6　、SnO_2　添加品あるいは珪化物である。

【００４０】

誘電体粉末としては、▲１▼鉛を基準とした粉末、▲２▼チタン酸バリウムを基準とした粉末が挙げられるが、TiO_2　を除けばほとんどがペロブクカイト構造と呼ばれるABO_3　型からなっており、組成を化学量論比で常に一定に制御できる特徴がある。

【００４１】

絶縁体粉末としては、セラミックグリーンシート基板に用いられるセラミックス粉末と同様の絶縁体粉末が好ましく用いられる。

【００４２】

上記の感光性誘電体ペーストおよび感光性絶縁体ペーストを用いてフォトリソグラフィ法でパターン形成する場合は、紫外線によって効果的に硬化させるために、ペースト組成物に紫外線（ＵＶ）吸光剤を添加することが好ましい。紫外線吸光効果の高い吸光剤を添加することによって高解像度を有するパターンやヴィアホール形成ができる。

【００４３】

すなわち、誘電体粉末や絶縁体粉末だけでは、紫外線がこれらの粉末によって散乱されて余分な部分まで光硬化し、現像してもヴィアホールやパターンが殆ど形成できなかったりまた良好なものができない。この原因について本発明者らが鋭意検討を行った結果、散乱された紫外線光が吸収されてあるいは弱められて露光マスクによる遮光部分にまでまわり込むことおよび誘電体膜や絶縁体膜の下部まで光硬化できないのが原因であることが判明した。したがって紫外線吸光剤を添加することによって散乱光のまわり込みがほぼ回避され、マスク部分の感光性樹脂の硬化を防ぎ、露光マスクに相当したパターンが形成されるようになる。また誘電体膜や絶縁体膜の下部まで光が吸収されることなく透過し、光硬化の機能を十分満足し、高精度なヴィアホールが形成できる。

【００４４】

紫外線吸光剤としては３５０～４５０ｎｍの波長範囲で高ＵＶ吸光度を有する有機染料が好ましく用いられる。有機染料としては、高い吸光度を有する種々の染料が使用できる。有機染料としてアゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系染料などが使用できる。これらの中でも特にアゾ系染料が好ましい。有機染料は、吸光剤として添加した場合にも焼成時に蒸発するため焼

成後の基板中に残存しないので吸光剤による絶縁抵抗の低下がないので好ましい。

【００４５】

アゾ系染料としての代表的なものとして、スダンブルー（Ｓｕｄａｎ　Ｂｌｕｅ、$C_{22}H_{18}N_2O_2$＝３４２．４）、スダンＲ（$C_{17}H_{14}N_2O_2$＝２７８．３１）、スダンＩＩ（$C_{18}H_{14}N_2O$＝２７６．３４）、スダンＩＩＩ（$C_{22}H_{16}N_4O$＝３５２．４）、スダンＩＶ（$C_{24}H_{20}N_4O$＝３８０．４５）などがあるが、２５０～５２０ｎｍで吸収することができる染料が使用できる。

【００４６】

有機染料の添加量は、▲１▼Ｌ（線幅）／Ｓ（幅間隔）＝３０μｍ／３０μｍの微細なパターン形成ができること、▲２▼ヴィアホールの真円度が高くヴィアホール形成した後の上部と下部とのヴィアホール孔径差が少ないことの条件を満たす範囲で決定する。

【００４７】

このようにグリーンシート表面に所定の導体、抵抗体、誘電体あるいは絶縁体パターンを印刷する。またヴィアホールを形成するのと同様の方法でガイド穴をあける。次に必要な枚数のシートをガイド孔を用いて積み重ね、９０～１３０℃の温度で５０～２００ｋｇ／cm^2　の圧力で接着し、多層基板からなるシートを作製する。

【００４８】

次に、焼成炉にて上記のシートを焼成してヴィアホールに導体および導体などのパターンが形成されたセラミックス多層基板を作製する。焼成雰囲気や温度はセラミックス基板や導体の種類によって異なる。セラミックスあるいはガラス／セラミックスからなる低温焼成多層基板の場合は、８５０～１０００℃の温度で数時間保持して絶縁層を焼成する。アルミナや窒化アルミやムライト基板では、１４５０～１６００℃の温度で数時間かけて焼成する。Ｃｕ、Ｗ、Ｍｏ、Ｗ－Ｍｏ、Ｍｎ－Ｍｏなどの導体では、窒素などの中性や水素を含む還元性雰囲気で焼成する。焼成時に感光性ペーストおよびセラミックグリーンシート中に含まれる側鎖または分子末端にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応重合性化合物、非感光性樹脂バインダ、有機染料、可塑剤あるいは溶媒などの有機物の酸化、蒸発を可能にする雰囲気であればよい。そのようなものとして導体がＣｕ、Ｗ、Ｍｏ、Ｗ－Ｍｏ、Ｍｎ－Ｍｏでは酸素を３～１００ｐｐｍ含有し、残部が窒素あるいはアルゴンなどの中性ガスまたは水蒸気で制御した雰囲気中で焼成できる。焼成温度は有機バインダー完全に酸化、蒸発させる温度として３００～６００℃で５分～数時間保持した後、８５０～１６００℃の温度で数時間保持してからセラミックス多層基板を作製する。

【００４９】

次にフォトマスクを介して露光し、その後現像を行いパターン形成する。続いてビアに導体を充填したグリーンシート上に熱圧着法によりパターンを転写させ、フィルムを除去する。このようにしてパターン形成したグリーンシートを積層して、焼成しセラミック焼成基板が得られる。

【００５０】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以下の説明で濃度は特に断らない限りすべて重量％で表わす。

【００５１】

実施例１～３

＜フィルムの表面処理＞

ポリエステルフィルム（東レ製”ルミラーＴ６０　＃１００”を使用）表面に、トルエン溶媒により０．０５～０．００５重量％に希釈した離型剤塗布液を塗布する。

【００５２】

塗布液は、離型剤、硬化剤、溶媒を調合し用いた。離型剤はシリコン樹脂（東レダウコーニングシリコーン社製”ＳＲＸ３７０”）、硬化剤は同社”ＳＲＸ２１２”を用いた。また溶媒はトルエンを用いた。離型剤と硬化剤の調合比率は９９：１とした。

【００５３】

塗布条件は、メタバーの＃６を用いバーコートを行った。この方法で溶液を塗布する場合９μｍの塗布が可能である。乾燥は１４０℃、３０秒とした。乾燥後の離型剤からなる剥離層の厚みは、約１ｎｍである。

【００５４】

巾２４ｍｍのセロハンテープ（ニットー製　　”テープ３１Ｂ”を使用）を１０ｃｍの長さに切り、表面処理したフィルム面に貼りつける。引張り試験機を用いて５ｍｍ／ｓｅｃの速度にて、セロハンテープをフィルム面から引き剥がす。この際の荷重を剥離強度とした。離型剤溶液濃度０．１～０．００５重量％の範囲で、パターン形成が良好で、かつ、パターン剥離性の良好な剥離強度３～７Ｎ／２４ｍｍが得られた。

【００５５】

＜セラミックグリーンシート基板の作製＞

アルミナシート；酸化アルミニウム（Al_2O_3）９２％、無水珪酸（SiO_2）５％、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムをそれぞれ１．５％添加した混合粉末をアトライターを用いて湿式で、平均粒子径１．８μｍになるまで混合、粉砕した。この混合粉末１００部にさらにバインダー、溶媒、可塑剤、および分散剤としてアクリル系樹脂１３部、トルエンとイソプロピルアルコール（ＩＰＡ）の混合溶媒２２部、ジブチルフタレート（ＤＢＰ）３．１部、カチオン系分散剤１．２部を加えて十分攪拌混合した後、真空脱泡し、粘度を１５００ｃｐに調整したスラリーを用いてドクターブレード法により厚み２００μｍのセラミックス・グリーンシート基板を作製した。成形は紫外線を遮断した室内でポリエステルのキャリアフィルムとブレードとの間隔を０．５ｍｍとし、成形速度０．２ｍ／ｍｉｎでドクターブレード法によって行った。

【００５６】

＜導体パターン形成＞

上記フィルム上に感光性タングステンペーストにより微細パターンを形成した。感光性タングステンペーストの作製およびこのペーストによるパターン形成は下記の方法によった。感光性タングステンペーストの作製について以下に記す。

【００５７】

タングステン粉末は、多面体形状の平均粒子径２．２μｍ、比表面積０．４２m^2／ｇを有する粉末を用いた。これに、４０％のメタアクリル酸（ＭＡＡ）、３０％のメチルメタアクリレート（ＭＭＡ）および３０％のスチレン（Ｓｔ）からなる共重合体のカルボキシル基（ＭＡＡ）に対して０．４当量（４０％に相当する）のグリシジルメタアクリレート（ＧＭＡ）を付加反応させたポリマーを用いた。モノマーとして、トリメチロール・プロパン・トリアクリラートを添加した。溶媒は、γ－ブチロラクトン、光重合開始剤には、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパノン－１と２，４－ジエチルチオキサントンを添加した（ポリマーとモノマーとの総和に対してそれぞれ２０％）ものを用いた。

【００５８】

これら調合し、３本ローラーにて混練してペーストを作製する。このペーストを２５０メッシュのポリエステル製スクリーンを用いて、上記離型処理を施したポリエステルフィルム上に７０ｍｍ角の大きさに全面塗布し、８０℃、４０分にて乾燥した。乾燥後のペーストの塗布厚みは、２２μｍであった。印刷は紫外線を遮断した室内で行った。

【００５９】

上記で作製した塗布膜を１０～６０μｍの範囲で５μｍ間隔のファインパターンを形成したクロムマスクを用いて、上面から５００ｍＪ／cm^2　の出力の超高圧水銀灯で紫外線露光した。次に２５℃に保持したモノエタノールアミンの０．５重量％の水溶液に浸漬して現像し、その後スプレーを用いて光硬化していない部分を水洗浄した。

【００６０】

＜転写＞

形成したパターンを感光性グリーンシート上に、１００℃、１ＭＰａの条件にて熱圧着により転写を行った。その結果、印刷パターンににじみもなく良好な剥離性が確認できた。

結果を表１に示す。

【００６１】

比較例１

実施例で用いたポリエステルフィルム上に、離型剤処理なしの塗布膜を実施例と同様の方法で形成した。パターン形成性は良好であったが、パターンの３０％近くが転写されずにフィルム上に残った。

【００６２】

比較例２

実施例で用いたポリエステルフィルム上に、離型剤溶液濃度１重量％の塗布膜を実施例と同様の方法で形成した。フィルム上でペーストがはじかれて矩形断面を得ることができず、パターン形成が不可能であった。剥離層の厚みは９０ｎｍである。

【００６３】

【表１】

表１

番号	離型剤溶液濃度（重量％）	剥離層の厚み（ｎｍ）	パターン形成性	剥離性	剥離強度 (N/24mm)
実施例１	０．０５	４．５	良好	良好	３．０
実施例２	０．０１	０．９	良好	良好	４．８
実施例３	０．００５	０．５	良好	良好	６．１
比較例１	０	０	良好	不良	８．２
比較例２	１．０	９０	不良	－	０．３

【００６４】

【発明の効果】

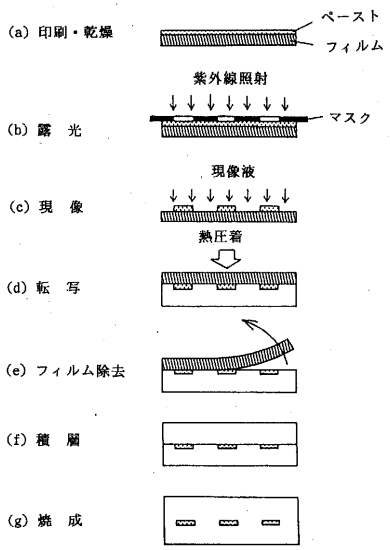
本発明のパターン形成用フィルムにより、転写法を用いて、グリーンシート、セラミックス焼成基板等の上に、微細かつ矩形断面のパターンを歩留り良く形成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図１】フィルム転写の方法を示すフロー図である。

【図１】

図1



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－１２２８３９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１５２１０４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08J 7/04
H05K 3/20