(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3577109号
(P3577109)
(45)発行日　平成16年10月13日(2004.10.13)　(24)登録日　平成16年7月16日(2004.7.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C04B 41/88　C04B 41/88　C
H05K 1/03　H05K 1/03　630J

請求項の数 2　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平6-200407
(22)出願日　平成6年8月25日(1994.8.25)
(65)公開番号　特開平8-59375
(43)公開日　平成8年3月5日(1996.3.5)
審査請求日　平成13年2月27日(2001.2.27)

(73)特許権者　000003078
株式会社東芝
東京都港区芝浦一丁目１番１号
(74)代理人　100077849
弁理士　須山　佐一
(72)発明者　那波　隆之
神奈川県横浜市鶴見区末広町２の４　株式会社東芝　京浜事業所内

審査官　板谷　一弘

(56)参考文献　特開平０６－３３４０５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０４８８６８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１１７９８２（ＪＰ，Ａ）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メタライズ基板

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
セラミックス基板と、このセラミックス基板上に設けられたメタライズ層とを具備するメタライズ基板において、
前記メタライズ層は、2～6質量％のTi、Zr、HfおよびNbから選ばれる少なくとも1種の活性金属と、12～20質量％のInとを含み、残部が実質的にAg-Cu系ろう材からなる、活性金属を含むIn-Ag-Cu系金属材料により構成されており、かつ前記メタライズ層上にめっきまたは半田が施されていることを特徴とするメタライズ基板。
【請求項２】
前記セラミックス基板は窒化物系セラミックス基板であることを特徴とする請求項１記載のメタライズ基板。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、セラミックス基板上にメタライズ層を形成したメタライズ基板に係り、特に高接着強度、高熱サイクル特性を有すると共に、ハンダ濡れ性等に優れるメタライズ基板に関する。
【０００２】
【従来の技術】
セラミックス材料は、一般に、軽量でかつ高硬度を有する、耐熱性や耐食性に優れる、電

気絶縁性に優れる等という特徴を有しており、これらの特徴を生かして構造用材料や電気・電子部品用材料等として利用されている。

【０００３】

例えば、高電気絶縁性等の特性を利用して、セラミックス基板は電子部品の搭載用基板等として使用されている。このような場合、回路の形成や電子部品の搭載部の形成等を目的として、セラミックス基板の表面に導電性を有する金属化層（メタライズ層）を形成することが不可欠とされている。

【０００４】

セラミックス基板上にメタライズ層を形成する方法としては、Ｍｏや　Ｗ等の高融点金属を用いたメタライズ法、Ｔｉ等の活性金属を含む　Ａｇ－Ｃｕ系ペーストを用いた厚膜メタライズ法等が使用されている。また、高融点金属を用いたメタライズ法においても、セラミックス基板に対する濡れ性を改善し、セラミックス基板とメタライズ層との接合強度を高めるために、Ｍｏや　Ｗ等の高融点金属を主とするメタライズ層形成材料に、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂのような活性金属の窒化物等を添加することが行われている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上述したようなメタライズ基板には、メタライズ層とセラミックス基板との高接合強度が求められる一方、セラミックス基板の熱膨張率は金属材料のそれに比べて小さいため、この熱膨張差に起因する欠点の発生を抑制することが強く求められている。すなわち、熱膨張率が大きく異なるメタライズ層形成材料によりセラミックス基板の表面にメタライズ層を形成すると、接合後の冷却過程で熱膨張差に起因する残留応力が生じ、外部応力との相乗等によって接合強度が大幅に低下したり、接合後の冷却過程あるいは冷熱サイクルの付加によって応力の最大点からクラックが発生したり、またメタライズ層が剥離してしまう等の問題を招いてしまう。

【０００６】

このような点に対して、従来のメタライズ法では、高接合強度は得られても、冷熱サイクル等の付加に対して十分な信頼性を再現性よく得るまでには至っていない。例えば、メタライズ層を形成したセラミックス基板は、半導体素子等の搭載部品として用いられているが、近年の半導体素子の高集積化や大電力化等によって、半導体素子からの放熱量は飛躍的に増大していることから、冷熱サイクルの付加等に対する信頼性を向上させることが強く望まれている。

【０００７】

上述した熱サイクル特性以外にも、従来のメタライズ基板は様々な問題点を有している。例えば、Ｍｏに　ＴｉＮ等を添加したメタライズ層形成材料は、窒化アルミニウム等の窒化物系セラミックス基板に対して高接合強度のメタライズ層を形成し得るものの、メタライズ温度が高いために、セラミックス基板側の粒界構成相等の液相がメタライズ層内に拡散してメタライズ層表面に染み出し、外観不良等を招いていた。また、Ａｇ－Ｃｕ－Ｔｉ系のメタライズ層は、材質的に半田濡れ性が悪く、半導体素子の実装信頼性を低下させるというような問題を有していた。

【０００８】

本発明は、このような課題を解決するためになされたもので、良好な接合強度を有すると共に熱サイクル特性に優れ、さらに外観が良好で半田濡れ性に優れるメタライズ基板を提供することを目的とするものである。

【０００９】

【課題を解決するための手段と作用】

本発明のメタライズ基板は、セラミックス基板と、このセラミックス基板上に設けられたメタライズ層とを具備するメタライズ基板において、前記メタライズ層は2～6質量％のTi、Zr、HfおよびNbから選ばれる少なくとも1種の活性金属と、12～20質量％のInとを含み、残部が実質的にAg-Cu系ろう材からなる、活性金属を含むIn-Ag-Cu系金属材料により構成されており、かつ前記メタライズ層上にめっきまたは半田が施されていることを特徴と

している。

【００１０】

本発明に用いられるセラミックス基板は、特に限定されるものではなく、酸化アルミニウム焼結体、ムライト焼結体（$3Al_2O_3-2SiO_2$）等の酸化物系焼結体から、窒化アルミニウム焼結体、窒化ケイ素焼結体、炭化ケイ素焼結体等の非酸化物系焼結体まで、各種のセラミックス材料を適用することができ、用途や要求特性に応じて適宜選択して使用することが可能である。ただし、特に窒化アルミニウム焼結体や窒化ケイ素焼結体等からなる窒化物系セラミックス基板に対して有効である。

【００１１】

また、本発明におけるメタライズ層は、Ti、Zr、HfおよびNbから選ばれる少なくとも1種の活性金属を含むIn-Ag-Cu系金属材料により構成されたものである。ここで、メタライズ層の主成分としては、Ag-Cuの共晶組成（72%Ag-28%Cu）もしくはその近傍組成のAg-Cu系ろう材が用いられる。そして、本発明のメタライズ層は、このようなAg-Cu系ろう材に上記活性金属とInとを添加した活性金属含有In-Ag-Cu系メタライズ層形成材料、具体的にはこれらを含むメタライズ用ペーストを用いて形成したものである。

【００１２】

上記したようなAg-Cu系ろう材に添加する活性金属量は、メタライズ層形成材料の全量に対して2～6質量%の範囲とすることが好ましく、またInの添加量はメタライズ層形成材料の全量に対して12～20質量%の範囲とすることが好ましい。活性金属量が2質量%未満であると、セラミックス基板特に窒化物系セラミックス基板への十分な接合がなされず、6質量%を超えると、逆に耐熱サイクル特性の低下を招くおそれがある。また、インジウム量が12質量%未満であると、融点の低下効果や残留応力の低減効果を十分に得ることができず、また20質量%を超えると、脆弱な金属間化合物を生成しやすくなり、メタライズ層自体の強度低下を招く。

【００１３】

上記活性金属含有Ｉｎ－Ａｇ－Ｃｕ系メタライズ層形成材料は、Ｉｎにより融点が低下して、通常の１０５３Ｋ から９５３Ｋ程度まで融点が下がる。これにより、例えば実際のメタライズ層形成のための熱処理を、従来の１０７３～ １１７３Ｋ程度の温度から ９７３～ １０７３Ｋ程度の温度に低下させることができる。このように、比較的低温での熱処理が可能となることにより、まずセラミックス基板内の液相成分の染み出しによる外観不良等を防止することができる。

【００１４】

また、そもそもＩｎは降伏応力が極めて小さく、柔らかい金属であるため、上記熱処理温度の低下とメタライズ層形成材料自体の降伏応力の低下とによって、メタライズ後の残留応力が低減される。従って、メタライズ基板の熱サイクル特性を向上させることが可能となる。具体的には、熱サイクル試験に対して高サイクルまで高接合強度を維持することが可能となる。

【００１５】

さらに、Ｉｎ自体は半田合金等の他の金属との濡れ性が良好であるため、Ｉｎを含むメタライズ層は半田濡れ性やめっき付着力が優れたものとなる。

【００１６】

本発明のメタライズ基板は、例えば以下のようにして作製することができる。まず、活性金属を添加したＩｎ－Ａｇ－Ｃｕ系メタライズ層形成材料を用意し、これに樹脂結合剤および必要に応じて分散媒を添加して、均一に分散させて所望の粘度のメタライズ用ペーストを作製する。

【００１７】

次に、上記メタライズ用ペーストをセラミックス基板上に、例えばスクリーン印刷法によって所要の形状に塗布する。メタライズ用ペーストの印刷層を乾燥させた後に、用いたセラミックス基板に応じた雰囲気中にて熱処理し、メタライズ層を形成する。熱処理温度は、前述したように ９７３～ １０７３Ｋ程度とすることができる。

【００１８】
ここで、活性金属と例えば窒化物系セラミックス基板中の窒素との反応は、　７７３～８７３Ｋ程度から進行し始める。従って、活性金属含有Ｉｎ－Ａｇ－Ｃｕ系メタライズ層形成材料を用いた場合には、窒素雰囲気中でメタライズ処理を行っても、上記反応開始温度とメタライズ層形成材料の液相形成温度との差が小さいことから、メタライズ温度に到達した後においても、活性金属と窒化物系セラミックス基板中の窒素との反応が十分に進行する。
【００１９】
言い換えれば、上記活性金属含有Ｉｎ－Ａｇ－Ｃｕ系メタライズ層形成材料は、９７３Ｋ程度の温度から液相を形成し、活性金属と窒化物系セラミックス基板との反応が促進される。この活性金属と窒化物系セラミックス基板との反応は、活性金属と窒素との反応開始温度とあまり差のない温度から液相により促進されつつ進行するため、結果として雰囲気中の窒素と活性金属との反応は抑制される。従って、窒素雰囲気中においても十分な接着強度を得ることが可能となる。このように窒素雰囲気中でのメタライズ処理が可能となることによって、量産性に優れた連続炉が使用可能となる。
【００２０】
【実施例】
次に、本発明の実施例について説明する。
【００２１】
実施例１
まず、セラミックス基板として、１２×　８×１．５２ｍｍの窒化アルミニウム基板（熱伝導率＝１７０Ｗ／ｍ　Ｋ　）を用意した。一方、メタライズ層形成材料として、質量比で１４．０％Ｉｎ－５９．０％Ａｇ－２３．０％Ｃｕ－４．０％Ｔｉの活性金属含有Ｉｎ－Ａｇ－Ｃｕ系ろう材を用意した。この活性金属含有Ｉｎ－Ａｇ－Ｃｕ系ろう材粉末に、適量の結合剤樹脂および分散媒を混合してメタライズ用ペーストを作製した。
【００２２】
次に、上記窒化アルミニウム基板の表面に、メタライズ用ペーストをスクリーン印刷し、乾燥させた。この後、メタライズ用ペーストを塗布した窒化アルミニウム基板を、　（１）１．３３×１０$^{-2}$Ｐａ以下の真空中、　（２）Ａｒ雰囲気中、　（３）　N_2　雰囲気中で、それぞれ９７３Ｋ×１０分間の条件で熱処理し、それぞれメタライズ層を形成した。このようにして　３種類のメタライズ基板を得た。
【００２３】
また、本発明との比較例として、Ｍｏ－ＴｉＮ系メタライズ用ペーストを用い、窒化アルミニウム基板に　N_2　雰囲気中でメタライズ処理を行って、メタライズ基板を作製した。
【００２４】
このようにして得た実施例および比較例のメタライズ基板の特性等を評価した。まず、各メタライズ基板のメタライズ面にＮｉめっきをそれぞれ施し、外観を目視検査したところ、上述した実施例による　３種類のメタライズ基板は汚れもなく、まったく問題はなかった。一方、Ｍｏ－ＴｉＮ系メタライズペーストを用いた比較例のメタライズ基板は外観不良が発生していた。
【００２５】
次に、各メタライズ基板の熱サイクル特性を測定、評価した。まず、熱サイクル試験（TCT）を施す前に各メタライズ層の密着強度を測定した後、233K×30分＋R.T×10分＋398K×30分＋R.T×10分を1サイクルとしてTCTを行い、TCT後のメタライズ層の密着強度を測定した。その結果として、TCTサイクル数と密着強度との関係を図１に示す。
【００２６】
図１から明らかなように、実施例によるメタライズ基板は、メタライズ処理時の雰囲気にかかわらずいずれも優れた　ＴＣＴ特性を有していることが分かる。一方、比較例によるメタライズ基板は、　ＴＣＴサイクル数の増加と共に密着強度が低下しており、　ＴＣＴ

特性に劣ることが分かる。なお、上記実施例のメタライズ基板において、窒素雰囲気中におけるメタライズ処理によっても優れた　ＴＣＴ特性が得られているということは、量産性に優れた連続炉の使用が可能となることを意味する。このことはメタライズ基板の製造コストの大幅な低減に繋がる。

【００２７】

また、実施例および比較例によるメタライズ基板の半田濡れ性を評価したところ、実施例による各メタライズ基板は比較例によるメタライズ基板と同様に良好な半田濡れ性を示した。なお、Ｉｎを添加しない活性金属含有　Ａｇ－Ｃｕ系ろう材を用いて、窒化アルミニウム基板上にメタライズ層を形成したところ、得られたメタライズ層は半田濡れ性が悪く、半導体素子等の実装信頼性に劣るものであった。実施例２

表１に組成を示す活性金属含有Ｉｎ－Ａｇ－Ｃｕ系メタライズ層形成材料を用いて、実施例１と同様にメタライズ用ペーストを作製し、実施例１と同一の窒化アルミニウム基板上にメタライズ層を形成した。メタライズ条件は、表１に示す通りである。このようにして得た各メタライズ基板の　ＴＣＴ特性を、１０００サイクル後の密着強度により評価した。その結果を併せて表１に示す。

【００２８】

【表１】

	試料	メタライズ層形成材料（質量%）				メタライズ条件			密着強度(N)	
	No	In	Ag	Cu	活性金属 *1	雰囲気	温度 (K)	時間 (min)	初期	TCT後 *2
実施例２	1	14.0	59.0	23.0	(Ti) 4.0	真空中	1053	10	450	455
	2	〃	〃	〃	(Ti) 4.0	〃	1013	10	425	430
	3	〃	〃	〃	(Ti) 4.0	〃	973	10	420	400
	4	〃	〃	〃	(Ti) 4.0	N_2 中	973	10	380	340
	5	〃	〃	〃	(Zr) 4.0	〃	1053	10	350	350
	6	〃	〃	〃	(Zr) 4.0	〃	1013	10	360	355
	7	〃	〃	〃	(Zr) 4.0	〃	973	10	340	340
	8	〃	〃	〃	(Hf) 4.0	〃	1053	10	370	375
	9	〃	〃	〃	(Hf) 4.0	〃	1013	10	365	350
	10	〃	〃	〃	(Hf) 4.0	〃	973	10	330	310

*1：（）内は使用した活性金属の種類である。

*2：1000サイクルの TCT後の結果である。

【００２９】

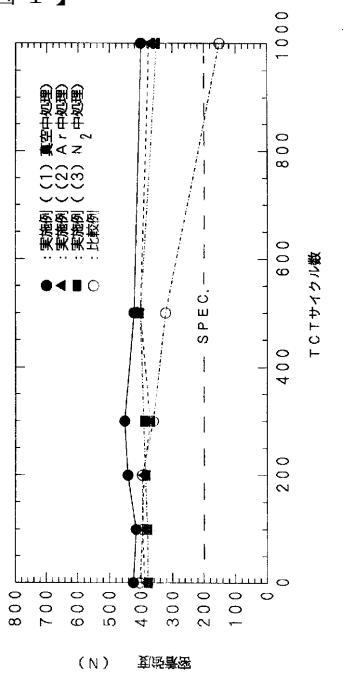
【発明の効果】

以上説明したように、本発明のメタライズ基板によれば、良好な接合強度を有すると共に、熱サイクルの印加後においても高接合強度を維持することができ、さらに外観不良の防止や半田濡れ性の向上を達成することができる。よって、高接合強度を有し、かつ熱サイクルの印加に対する信頼性に優れると共に、外観が良好で半田濡れ性に優れるメタライズ基板を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施例で作製したメタライズ基板の　ＴＣＴサイクル数とメタライズ層の密着強度との関係を従来のメタライズ基板と比較して示す図である。

【図１】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C04B 41/80-41/91