

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3668978号

(P3668978)

(45) 発行日 平成17年7月6日(2005.7.6)

(24) 登録日 平成17年4月22日(2005.4.22)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H 0 1 B 3/00

H 0 1 B 3/00 A

G 0 3 F 7/004

G 0 3 F 7/004 5 0 1

G 0 3 F 7/028

G 0 3 F 7/028

G 0 3 F 7/033

G 0 3 F 7/033

H 0 5 K 3/46

H 0 5 K 3/46 H

請求項の数 11 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-188284
 (22) 出願日 平成5年7月29日(1993.7.29)
 (65) 公開番号 特開平7-45120
 (43) 公開日 平成7年2月14日(1995.2.14)
 審査請求日 平成12年2月25日(2000.2.25)

(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 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
 (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 芳村 亜紀子
 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 小川 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性絶縁ペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機粉末、有機系染料からなる紫外線吸光剤、側鎖にカルボキシル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を含有し、該無機粉末の粒子径が $0.2 \sim 4 \mu\text{m}$ 、かつ比表面積が $0.8 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする感光性絶縁ペースト。

【請求項2】

無機粉末が、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、セルジアンおよびシリカの群から選ばれた少なくとも一種のセラミックスである請求項1記載の感光性絶縁ペースト。

【請求項3】

無機粉末が60～40重量%の珪酸塩ガラス粉末と、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、セルジアンおよびシリカの群から選ばれた少なくとも一種のセラミックス粉末40～60重量%との原料混合物であることを特徴とする請求項1または2記載の感光性絶縁ペースト。

【請求項4】

珪酸塩ガラス粉末が、酸化物換算表記で

SiO₂ 60～90重量%Al₂O₃ 0.1～10重量%

10

20

B_2O_3 5～30重量%

BaO 0.1～10重量%

酸化アルカリ金属 0.1～6重量%

の組成範囲からなるものを95重量%以上含有することを特徴とする請求項3記載の感光性絶縁ペースト。

【請求項5】

有機系染料からなる紫外線吸光剤が、アゾ系染料であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の感光性絶縁ペースト。

【請求項6】

有機系染料からなる紫外線吸光剤の350～450nmにおける吸光度の積分値が30～150であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の感光性絶縁ペースト。 10

【請求項7】

有機系染料の添加量が、無機粉末に対して0.1～2重量%であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の感光性絶縁ペースト。

【請求項8】

側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体の酸価が50～180であり、該アクリル系共重合体がカルボキシル基に対して0.05～1モル当量のエチレン性不飽和化合物あるいはアクリル酸クロライド化合物を付加させたものであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の感光性絶縁ペースト。

【請求項9】

側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体が、光反応性化合物に対して重量比で0.1～10倍量含まれていることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の感光性絶縁ペースト。 20

【請求項10】

光重合開始剤は、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体と光反応性化合物の和に対し、0.1～50重量%の範囲で添加されることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の感光性絶縁ペースト。

【請求項11】

安定化剤を含有することを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の感光性絶縁ペースト。 30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、セラミックス多層基板の絶縁層などに好適に用いられる感光性絶縁ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

セラミックス多層基板の製造方法には大別すると、厚膜印刷法とグリーンシート法によるものがある。さらにグリーンシート法には積層法と印刷法がある。

【0003】

グリーンシート印刷法はグリーンシート上に導電ペーストと絶縁ペーストを交互に印刷積層し、多層化するもので、印刷、乾燥を繰り返し行なった後に一回で焼成を完了するものである。厚膜印刷法はアルミナや窒化アルミなどの焼結後の基板上に導体ペーストと絶縁ペーストを交互に印刷する毎に焼成を繰り返して多層化する方法である。 40

【0004】

通常絶縁ペーストは、特開昭62-2406号公報に記載のごとく、無機粉末、有機バインダー、有機溶剤および必要に応じて可塑剤などを適宜配合した後、混練して作製される。

【0005】

無機粉末としてはアルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、マグネシア (Mg 50

O)、ベリリア (BeO)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、アノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、フォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、セルジアン ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、コーディライト ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$)、シリカ (SiO_2)などの粉末或いは $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系から $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ 系などの酸化ケイ素および酸化ホウ素を主成分とするガラス粉末である。

【0006】

また、有機バインダとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などが使用され、可塑剤として、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、グリセリンなどが用いられる。

10

【0007】

さらに、溶剤としてはアルコール、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、ブタノール、トリクロールエチレン、メチルイソブチルケトン、イソホロンなどが用いられる。

【0008】

一方、セラミックス多層基板において多層配線層間の層間接続をなすためにヴィアホール形成が必要である。ヴィアホール形成方法には厚膜印刷法がある。この方法は予めパターン化されたスクリーンを用いて、絶縁ペーストを第1層配線層が形成されているセラミックス基板上に印刷し、乾燥、焼成してヴィアホールを形成するものである。この方法は工程が比較的簡単であり容易に多層パターンが形成可能であることから広く用いられているが、パターン形成をスクリーンによって行うためヴィアホール形成には限界があり $200\mu\text{m}$ 以下は不可能であった。

20

【0009】

これを改良するために特開昭54-75067号公報には、絶縁層の表面に感光性レジストを塗布した後、露光、現像してヴィアホールを形成する方法が提案されている。しかしながら、この方法では感光性レジストを塗布する工程が必要であるためコストを下げるには限界があった。

【0010】

また、特開昭57-49106号公報には、無機酸化物からなる紫外線吸光剤を添加した光硬化性絶縁ペーストを露光、現像することにより従来のスクリーン印刷法では得られない微小ヴィアホールを形成させる方法が提案されているが、無機の吸光剤は焼成後も蒸発しないために絶縁膜に残存する問題がある。このため絶縁層の抵抗が低くなり、リーク電流が大きくなる欠点があった。

30

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、従来の絶縁ペーストが有する問題点であるリーク電流が大きい点や工数がかかり過ぎるという欠点を大幅に解決し、かつヴィアホールやスルーホールを極めて容易に精度良く形成できる絶縁ペーストを提供することにある。

【0012】

40

【課題を解決するための手段】

かかる本発明の目的は、無機粉末、有機系染料からなる紫外線吸光剤、側鎖にカルボキシル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を含有し、該無機粉末の粒子径が $0.2 \sim 4\mu\text{m}$ 、かつ比表面積が $0.8 \sim 10\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする感光性絶縁ペーストにより達成される。

【0013】

すなわち、本発明は絶縁ペーストに感光性を付与せしめ、かつ有機染料からなる紫外線吸光剤を添加したことにより、ホトリソグラフィ技術を用いてヴィアホールやスルーホールの形成が容易に精度よくできかつ微細な孔を安価に効率良く形成できるものである。

【0014】

50

感光性絶縁ペーストは、通常、無機粉末、紫外線吸光剤、感光性ポリマー（バインダーとも云う）、モノマー、光重合開始剤、ガラスフリットおよび溶媒から成るスラリーで構成されている。所定の組成となるように調合したスラリーは3本ローラや混練機で均質に混合分散し、ペーストを作製する。

【0015】

本発明において使用される無機粉末としては特に限定されず、公知のセラミックス絶縁材料がいずれも適用できるが、850～1000℃で焼成可能な低温絶縁材料が好ましい。

【0016】

例えば、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、マグネシア (MgO)、ベリリア (BeO)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、コーディライト ($5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$)、スピネル ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、フォルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、アノーサイト ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、セルジアン ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、シリカ (SiO_2) などのセラミックス粉末が用いられる。これらの中でも特に電気絶縁性が高いセラミックスであるアルミナ、マグネシア、スピネル、ムライト、アノーサイトが好ましい。

【0017】

また、60～40重量%の珪酸塩ガラス粉末と、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、セルジアンおよびシリカの群から選ばれた少なくとも一種のセラミックス粉末40～60重量%との原料混合物も好ましく用いられる。このとき、珪酸塩ガラス粉末は、酸化物換算表記で

SiO_2	60～90重量%
Al_2O_3	0.1～10重量%
B_2O_3	5～30重量%
BaO	0.1～10重量%
酸化アルカリ金属	0.1～6重量%

の組成範囲からなるものを95重量%以上含有することが好ましい。

【0018】

セラミックス粉末は電気絶縁性、融点や熱膨張係数を制御するのに有効であり、とくにアルミナ、マグネシア、ムライト、スピネル、アノーサイトはその効果が優れている。セラミック粉末の割合が60重量%を越えると焼結しにくくなり、緻密性のある絶縁層が得られない。また40重量%未満では、電気絶縁性が低下し、リーク電流が多くなる。また熱膨張係数の制御が難しくなる。

【0019】

珪酸塩ガラス粉末中の組成としては、 SiO_2 は60～90重量%の範囲で配合することが好ましく、60重量%未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、また熱膨張係数が高くなり所望の値から外れる。また90重量%より多くなると絶縁層の熱膨張係数が高くなり、電気抵抗が低下する。

【0020】

Al_2O_3 は0.1～10重量%の範囲で配合することが好ましい。0.1重量%未満ではガラス相中の強度が低下する。10重量%を越えるとガラス組成をフリット化する温度が高くなり、緻密な絶縁層が1000℃以下の温度で得られなくなる。

【0021】

B_2O_3 は5～30重量%の範囲で配合することが好ましい。 B_2O_3 はガラスフリットを1300～1450℃付近の温度で溶解するためと、セラミックスの焼成温度を Al_2O_3 が多い場合でも電気絶縁性、強度、熱膨張係数、絶縁層の緻密性などの電気、機械および熱的特性を損なうことのないように焼成温度を800～1000℃の範囲に制御するために配合される。そのため、5重量%未満では絶縁層の強度が低下し、また30重量%を越えるとガラスの安定性が低下し、セラミックとガラスとの反応による再結晶化が速

10

20

30

40

50

くなり、組成としては良くない。

【0022】

BaOは0.1～10重量%の範囲で配合することが好ましい。0.1重量%未満では絶縁層の緻密化に効果がなく、また電気絶縁性が低下する。10重量%を越えると、焼結性が低下した熱膨張係数の制御が困難になる。

【0023】

酸化アルカリ金属は0.1～6重量%の範囲で配合することが好ましい。Na₂O, K₂O, Li₂Oなどの酸化アルカリ金属は絶縁層の緻密化促進に有効に作用する。

【0024】

また、ZnO, TiO₂, ZrO₂, NiOなどを含有することができるが、その量は5重量%未満であることが好ましい。 10

【0025】

珪酸塩ガラス粉末の作製法としては、例えば原料であるSiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, BaOおよび酸化アルカリ金属などを所定の配合組成となるように混合し、1250～1450℃で溶融後、急冷し、ガラスフリットにしてから粉碎して0.5～3μmの微細な粉末とする方法がある。原料としては高純度の炭酸塩、酸化物、水酸化物などを使用できる。またガラス粉末の種類や組成によっては99.99%以上の超高純度なアルコキシドや有機金属の原料を使用し、ゾル・ゲル法で均質に作製した粉末を使用すると高電気抵抗で緻密な気孔の少ない、高強度な絶縁層が得られるので好ましい。

【0026】

上記において使用する無機粉末の粒子径は作製しようとする絶縁層の厚みや焼成後の収縮率を考慮して選ばれるが、粉末の粒子径0.2～4μm、比表面積0.8～10m²/gを同時に満たすことが好ましい。より好ましくは粒子径0.5～3μm、比表面積1～7m²/gである。この範囲にあると紫外線露光時に光が十分透過し、上下の孔径差のない均一なヴィアホールが得られる。粉末粒子径が0.2μm未満、比表面積が10m²/gを越える場合、粉末が細かくなりすぎて露光時において光が散乱されて未露光部分を硬化するようになる。このため現像時に真円度のあるヴィアホールが得られなくなる。また焼成後の収縮率が大きくなり高精度の絶縁膜が得られない。粉末の形状としては球状であるほうが好ましく、粒度分布が鋭いと紫外線露光時に散乱の影響を低く抑制することができるので好ましい。 20

【0027】

本発明において使用される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は、ポリマーバインダー成分（感光性ポリマー）であり、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物を共重合させて形成したアクリル系共重合体にエチレン性不飽和基を側鎖に付加させることによって製造することができる。 30

【0028】

不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、これらの酸無水物などがあげられる。一方、エチレン性不飽和化合物の具体的な例としては、メチルアクリラート、メチルメタアクリラート、エチルアクリラート、エチルメタアクリラート、n-プロピルアクリラート、イソプロピルアクリラート、n-ブチルアクリラート、n-ブチルメタアクリラート、sec-ブチルアクリラート、sec-ブチルメタアクリラート、イソブチルアクリラート、イソブチルメタアクリラート、tert-ブチルアクリラート、tert-ブチルメタアクリラート、n-ペンチルアクリラート、n-ペンチルメタアクリラート、スチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレンなどがあげられるが、特にここにあげたものに限られるものでない。これらのアクリル系主鎖ポリマーの主重合成分として前記のエチレン性不飽和化合物の中から少なくともメタアクリル酸メチルを含むことによって熱分解性の良好な共重合体を得ることができる。 40

【0029】

側鎖のエチレン不飽和基としてはビニル基、アリル基、アクリル基、メタアクリル基のよう 50

なものがある。このような側鎖をアクリル系ポリマに付加させる方法は、アクリル系ポリマ中のカルボキシル基にグリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド化合物を付加反応させて作る方法がある。

【0030】

グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジリエーテル、クロトン酸グリシジリエーテル、イソクロトン酸グリシジリエーテル、また、アクリル酸クロライド化合物としては、アクリル酸クロライド、メタアクリル酸クロライド、アリルクロライドなどが挙げられる。これらのエチレン性不飽和化合物あるいはアクリル酸クロライド化合物の付加量はアクリル系ポリマ中のカルボキシル基に対して0.05～1モル当量が望ましく、さらに好ましくは0.1～0.8モル当量である。付加量が0.05当量未満では感光特性が不良となりパターンの形成が困難となるため好ましくない。また付加量が1モル当量より大きい場合は、未露光部の現像液溶解性が低下したり、塗布膜の硬度が低くなり好ましくない。

10

【0031】

こうして得られた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重合体の酸価(AV)は50～180であることが好ましく、より好ましくは60～160、さらに好ましくは80～140の範囲である。酸価が50未満であるとエチレン性不飽和基の量が増加し、感光性を有するカルボキシル基の割合が低下するので現像許容幅が狭いうえ、パターンエッジの切れが悪くなる。また酸価が180を越えると未露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を濃くすると露光部まで剥がれが発生し、高精度を有するパターンが得られにくくなる。また塗布膜の硬度が低下する。また上記の好ましい酸価を有するポリマにおいてポリマの分子量分布が鋭いほど、現像特性が向上し、微細なパターンが得られるので好ましい。

20

【0032】

本発明における感光性絶縁ペースト中には、ポリマーバインダー成分として上記のアクリル系共重合体以外の感光性ポリマーや非感光性ポリマーを含有することもできる。

【0033】

感光性ポリマーとしては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、1分子に不飽和基などを1つ以上有する官能性のモノマーやオリゴマーを適当なポリマーバインダーと混合したもの、芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を適当なポリマーバインダーと混合したもの、既存の高分子に感光性の基をペンダントさせることにより得られる感光性高分子あるいはそれを改質したもの、ジゾゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるものなど、光可溶化型のものとして、ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアジド類などを適当なポリマーバインダーと混合したもの、キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホン酸エステルなどがあげられる。感光性ポリマーバインダー成分中に含まれる上記の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の割合は少なくとも5重量%以上が好ましく、さらに好ましくは20重量%以上である。該アクリル系共重合体の含有量が5重量%未満では現像許容幅の拡大効果が小さいうえ、現像性が低下しやすくエッジ部の尖鋭なパターンを作り難いため好ましくない。

30

40

【0034】

非感光性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体、 α -メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【0035】

本発明で使用する光反応性化合物としては、光反応性を有する炭素-炭素不飽和結合を

50

含有する化合物を用いることができ、その具体的な例としてアリルアクリラート、ベンジルアクリラート、ブトキシエチルアクリラート、ブトキシトリエチレングリコールアクリラート、シクロヘキシルアクリラート、ジシクロペンタニルアクリラート、ジシクロペンテニルアクリラート、2-エチルヘキシルアクリラート、グリセロールアクリラート、グリシジルアクリラート、ヘプタデカフロロデシルアクリラート、2-ヒドロキシエチルアクリラート、イソボニルアクリラート、2-ヒドロキシプロピルアクリラート、イソデキシルアクリラート、イソオクチルアクリラート、ラウリルアクリラート、2-メトキシエチルアクリラート、メトキシエチレングリコールアクリラート、メトキシジエチレングリコールアクリラート、オクタフロロペンチルアクリラート、フェノキシエチルアクリラート、ステアリルアクリラート、トリフロロエチルアクリラート、アリル化シクロヘキシルジアクリラート、ビスフェノールAジアクリラート、1, 4-ブタンジオールジアクリラート、1, 3-ブチレングリコールジアクリラート、エチレングリコールジアクリラート、ジエチレングリコールジアクリラート、トリエチレングリコールジアクリラート、ポリエチレングリコールジアクリラート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリラート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリラート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリラート、グリセロールジアクリラート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリラート、ネオペンチルグリコールジアクリラート、プロピレングリコールジアクリラート、ポリプロピレングリコールジアクリラート、トリグリセロールジアクリラート、トリメチロールプロパントリアクリラートおよび上記のアクリラートをメタクリラートに変えたもの、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、1-ビニル-2-ピロリドンなどが挙げられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

10

20

【0036】

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は、光反応性化合物に対して、通常、重量比で0.1~10倍量用いる。該アクリル系共重合体の量が少なすぎると、スラリーの粘度が小さくなり、スラリー中での分散の均一性が低下するおそれがある。一方、アクリル系共重合体の量が多すぎれば、未露光部の現像液への溶解性が不良となる。

【0037】

本発明で用いられる光重合開始剤の具体的な例として、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4, 4-ビス(ジメチルアミン)ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジル-メトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1, 2-ブタジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ミヒラーケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4, 4-アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホルフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリブロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイン、エオシン、メチレンブル

30

40

50

ーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組合せなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。

【0038】

光重合開始剤は、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の和に対し、0.1～50重量%の範囲で添加され、より好ましくは2～25重量%である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0039】

本発明において、絶縁膜のヴィアホール形成のために有機染料からなる紫外線(UV)吸光剤を添加することが必須である。紫外線吸収効果の高い吸光剤を添加することによって高解像度が得られる。

10

【0040】

すなわち、通常、セラミックス粉末だけでは、紫外線がセラミックス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が形成できなくなったり、真円度が大きく低下することが起こる。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。

【0041】

20

紫外線吸光剤としては有機系染料からなるものが用いられ、中でも350～450nmの波長範囲で高UV吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、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。有機系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、焼成後の絶縁膜中に残存しないので吸光剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でも特にアゾ系染料が好ましい。

【0042】

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($C_{24}H_2ON_4O = 380.45$)、オイルオレンジSS(Oil Orange SS、 $CH_3C_6H_4N:NC_{10}H_6OH = 262.31$)、オイルバイオレット(Oil Violet、 $C_{24}H_{21}N_5 = 379.46$)、オイルイエローOB(Oil Yellow OB、 $CH_3C_4H_4N:NC_{10}H_4NH_2 = 261.33$)などがある。

30

【0043】

有機系染料の添加量としては、絶縁膜特性を低下させない範囲であり、無機粉末に対して0.1～2重量%である。0.1重量%未満では紫外線吸光剤の添加効果が減少し、2重量%を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは0.15～1重量%である。

【0044】

・ 有機系染料からなる紫外線吸光剤の添加方法としては、以下の方法によることが好ましい。すなわち、有機系染料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製する。次に該有機溶媒中に無機粉末を混合、攪拌しながら乾燥する。この方法によると、無機粉末の個々の粉末表面に均質に有機系染料の膜をコートしたいわゆるカプセル状の無機粉末が作製できる。

40

【0045】

本発明において、好ましい吸光度の積分値(350～450nm)の範囲がある。すなわち、吸光度の積分値は粉末の状態で測定されるもので、有機系染料、あるいは無機粉末の表面を有機系染料でコートした粉末について測定される。

【0046】

本発明で、吸光度は下記のように定義される。すなわち、市販の分光光度計を使用して積分球の中で光を測定用試料に当て、そこで反射された光を集めて検出する。また積分球に

50

より検出された光以外は、すべて吸収光とみなして下記の式から求められる。

【0047】

対照光の光強度を I_r (I_r は試料の吸収係数を測定する前に、積分球内面に塗布してある材料と同じ材料の $BaSO_3$ を試料台に取り付けて反射による光強度を測定したデータ)

試料に入射した光の光強度を I 、

試料に当たった後、吸収分の光強度を I_o とすると、

試料からの反射分の光強度は $(I - I_o)$ で表わされ、吸収度は下記の (1) 式ように定義される。上記で光強度の単位は、 W/cm^2 で表わす。

【0048】

10

【数1】

$$\text{吸収度} = -\log \frac{(I - I_o)}{I_r} \quad (1)$$

吸収度の測定は下記のようにして行う。

20

【0049】

1. 吸光剤を添加した粉末をプレス機で直径 20 mm、厚み 4 mm のサイズに成型する。

【0050】

2. 次に分光光度計を用いて積分球の反射試料の取り付け口に粉末の成型体を取り付けて、反射光による吸収係数を波長範囲 200 ~ 650 nm で測定すると図 1 のようなグラフが得られる。縦軸は (1) 式の吸収度で、横軸は測定波長を示す。

【0051】

3. 次に図 1 で波長 350 ~ 450 nm の範囲を 10 nm 毎の 10 区間に分け、それぞれの区間毎の面積を求める。面積は次のように求められる。

【0052】

30

例えば、

350 nm のときの吸収係数を 0.75

360 nm のときの吸収係数を 0.80

370 nm のときの吸収係数を 0.85

.

.

440 nm のときの吸収係数を 0.60

450 nm のときの吸収係数を 0.55 として、

350 ~ 360 nm の部分の面積を A とし、台形とみなすと A は下記のように計算される。

40

【0053】

面積 $A = (0.75 + 0.80) \times 10 / 2 = 7.75$

同様に面積 B は

面積 $B = (0.80 + 0.85) \times 10 / 2 = 8.25$

.

.

同様に面積 J は

面積 $J = (0.60 + 0.55) \times 10 / 2 = 5.75$

となる。

【0054】

50

10区間の面積の合計Sは下記のようにして求められる。

【0055】

$$S = A + B + C + \dots + J$$

上記の面積Sを350～450nmにおける吸光度の積分値として定義した。

【0056】

本発明で上記の吸光度の積分値の好ましい範囲は30～150であり、さらに好ましい範囲は40～100である。吸光度の積分値が30未満であると紫外線露光時において光が絶縁膜の下まで十分透過する前に散乱されて未露光部を硬化するようになり、真円度のあるビアホールが得られなくなる。また吸光度の積分値が150を超えると光が絶縁膜の下部に達する前に粉末に吸収されてしまい、下部の膜まで光が透過しないため光硬化できなくなる。この結果、現像時に剥がれるようになり、ビアホールの形成が困難になる。

10

【0057】

本発明において無機粉末に含まれるPb, Bi, Fe, Ni, Mn, Co, Mgなどの金属およびそれらの酸化物が、絶縁ペースト中に含有する感光性ポリマーのカルボキシル基と反応してペーストが短時間でゲル化し塊となりペーストとして印刷できなくなる場合がある。これは感光性ポリマーと上記の金属や酸化物粉末とのイオン架橋反応と推定されるが、このような架橋反応を防止するために感光性ポリマーには勿論のこと、光反応性化合物、光重合開始剤あるいは可塑剤などに悪い影響を与えない化合物（安定化剤）を添加してゲル化を防止することが好ましい。すなわち、ゲル化反応を引き起こす金属や酸化物粉末との錯体化、あるいは酸官能基との塩形成などの効果がある化合物で粉末を表面処理し、感光性絶縁ペーストを安定化させることが好ましい。

20

【0058】

上記の要件を満たす安定化剤としてトリアゾール化合物が好ましく使用できる。トリアゾール化合物の中でも、特にベンゾトリアゾールが有効に作用する。また、ヘキサメチレンテトラミンまたはナフテン酸リチウムなどもゲル化抑制に効果がある。

【0059】

ベンゾトリアゾールを用いて金属や酸化物粉末の表面処理（安定化处理）をする方法は、以下の通りである。すなわち、所定の量のベンゾトリアゾールを、酢酸メチル、酢酸エチル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解し、金属および酸化物粉末を該溶媒中に浸漬する。これらの粉末が十分に浸ることができるように1～24時間浸漬することが好ましい。浸漬後、好ましくは20～30℃下で自然乾燥して溶媒を蒸発させることによりトリアゾール処理を行った粉末が得られる。

30

【0060】

本発明において使用される安定化剤の使用量としては、上記表面処理を施す金属および酸化物粉末に対して0.2～4重量%が好ましく、さらに好ましくは0.4～3重量%である。0.2重量%未満ではポリマーの架橋反応を防止する効果がなく、短時間でゲル化する。また、4重量%を越えると安定化剤の量が多くなり過ぎて非酸化性雰囲気中での絶縁膜の焼成時においてポリマーバインダー、光反応性化合物および安定化剤などの脱バインダーが困難となり、絶縁膜の特性が低下する。

40

【0061】

本発明において感光性絶縁ペースト中に、増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、酸化防止剤、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好ましく行われる。

【0062】

増感剤は、高感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、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、2,3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチル

50

アミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1,3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3,3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオ-テトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオ-テトラゾールなどがあげられる。本発明ではこれらを1種または2種以上使用することができる。なお、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。

10

【0063】

増感剤を本発明の絶縁ペーストに添加する場合、その添加量は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の和に対して通常0.1~30重量%、より好ましくは0.5~15重量%である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【0064】

熱重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。熱重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-tert-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。熱重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、側鎖に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の和に対し、通常、0.1~20重量%、より好ましくは、0.5~10重量%である。熱重合禁止剤の量が少なすぎれば、保存時の熱的な安定性を向上させる効果が発揮されず、熱重合禁止剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。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。

20

【0065】

酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2,6-ジ-tert-4-エチルフェノール、2,2-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4-チビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[3,3-ビス-(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアッシュド]グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、無機粉末、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応化合物および光重合開始剤の総和に対して0.01~5重量%、より好ましくは0.1~1重量%である。酸化防止剤の量が少なければ保存時のアクリル系共同重合体の酸化を防ぐ効果が得られず、酸化防止剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

30

40

【0066】

感光性絶縁ペーストの組成としては、次の範囲で選択するのが良い。

【0067】

- (a) 無機粉末 ; (a)、(b)の和に対して78~92重量%
- (b) 側鎖にカルボキシル基とエチレン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 ; (a)、(b)の和に対して22~8重量%
- (c) 光重合開始剤 ; (b)に対して2~25重量%
- (d) 紫外線吸収剤 ; (a)に対して0.1~2重量%

50

上記において好ましくは、(a)、(b)の組成が、それぞれ83～90重量%、17～10重量%である。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ることができ、高い真円度を有するビアホールの形成ができる。また、焼成後の絶縁層が緻密になり、絶縁抵抗の高い膜が得られる利点がある。

【0068】

本発明の感光性絶縁ペーストは、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重合開始剤を光反応性化合物に溶解し、この溶液に無機粉末と紫外線吸光剤を分散させることによって製造することができる。側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体と光重合開始剤が光反応性化合物に溶解しない場合、あるいは溶液の粘度を調整したい場合には該アクリル系共重合体、光重合開始剤および光反応性化合物の混合溶液が溶解可能である有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセルソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、 γ -ブチロラクトンなどやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

【0069】

さらに必要に応じて有機溶媒、増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、酸化防止剤、分散剤および有機あるいは無機の沈殿防止剤を添加し、混合物のスラリーとする。所定の組成となるように調合されたスラリーを3本ローラや混練機で均質に分散し、ペーストを作製する。

【0070】

本発明で使用する絶縁ペーストの粘度は無機粉末、有機溶媒、可塑剤および沈殿防止剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は2000～20万cps（センチ・ポイズ）にあることが好ましい。例えば基板への塗布をスクリーン印刷法以外にスピンコート法で行う場合は、2000～5000cpsが好ましい。焼結したセラミックス基板にスクリーン印刷法で1回塗布して膜厚10～40 μ mを得るには、5万～20万cpsが好ましい。またグリーンシートに塗布する場合は、粘度は10万～20万cpsが好ましい。

【0071】

次に、感光性絶縁ペーストを用いてパターンを形成する方法の一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0072】

まず、感光性絶縁ペーストを、配線導体層を形成した焼結後のアルミナ、窒化アルミあるいはガラス・セラミックスなどの低温多層基板上あるいはセラミックスグリーンシート上に印刷法で塗布し乾燥する。このとき、配線導体層の形成には、配線パターンの精度に応じてスパッタリング、メッキあるいはスクリーン印刷などの方法が用いられる。導体金属としてはCu、Au、Ag、Pd、Ag-Pd、W、Moなどが適宜選ばれる。また必要な層数に応じて導体形成プロセスと絶縁層形成プロセスを繰り返して多層基板が形成される。

【0073】

ここで、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うとよい。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリスー（2-メトキシエトキシ）ビニルシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなど、あるいは有機金属、例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテ

10

20

30

40

50

ル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで0.1～5%の濃度に希釈したものを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後に80～140℃で10～60分間乾燥することによって表面処理ができる

塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度などにより適宜調整できるが、通常、5～150μmである。5μm未満では緻密な膜を均質にしかも高電気絶縁性を保持することが難しい。また150μmを越えると紫外線露光において透過が難しくなるのでビアホール形成ができなくなる。本発明の絶縁ペーストの場合、絶縁層のビアホール形成において上下の孔径差がなく微細にでき、しかも絶縁層が緻密にできる好ましい厚みの範囲は30～150μmである。

10

【0074】

また、ビアホールの解像度は絶縁層の厚みによって異なるが、アスペクト比（シート厚み／ビアホール径）は1以下であることが紫外線の透過が十分行われるので好ましい。すなわち、40μm厚の場合は40μm以上のビアホールの形成が好ましい。

【0075】

次に、基板上に塗布したペーストの膜を乾燥する。通常、70～120℃で数分から1時間加熱して溶媒類を蒸発させることにより行なう。

【0076】

乾燥後、フォトリソグラフィ法により、所定のビアホールを形成したフォトマスクを用いて紫外線を照射して露光し、感光性絶縁ペーストを硬化する。露光条件は絶縁層の厚みによって異なるが、通常、5～100mW/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いて5～30分行う。この際使用される活性光源としては、例えば紫外線、電子線、X線などがあげられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としては例えば低圧水銀灯、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらの中でも超高圧水銀灯が好適である。

20

【0077】

次に、現像液を用いて前記で露光によって硬化していない部分を除去し、いわゆるネガ型のパターンを形成し、絶縁層にビアホールを形成する。現像は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、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良い。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0.01～10重量%、より好ましくは0.1～5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、パターン部を剥離させ、また露光部を腐食させるおそれがあり良くない。

30

【0078】

本発明の感光性絶縁ペーストの調合、印刷、露光、現像工程は紫外線を遮断できるところで行なう必要がある。紫外線を遮断しない場合、ペーストや塗布膜が紫外線によって光硬化してしまい、本発明の効果を有する絶縁膜が得られないためである。

40

【0079】

次に、ビアホール（あるいはスルーホール）部の信号層あるいは電源層に導体ペーストを用いて導体を埋め込む。埋め込みは配線パターン形成に用いたものと同じあるいは別の銅、銀、銀パラジウム、タングステンあるいはモリブデン導体ペーストでスクリーン印刷、スキージ、ディスペンサあるいはローラなどの方法により行う。この絶縁層のビ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。

【0080】

50

次に焼成炉にて焼成を行うことによりヴィアホールに導体が形成された多層の絶縁層が形成される。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が、焼成時にペースト中に含まれる側鎖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、安定化剤、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良く、400～500℃で数時間保持した後、さらに高温で数時間保持して絶縁膜を焼成する。ガラス・セラミックスからなる低温多層基板の場合は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基板の場合は1600℃の温度で数時間かけて焼成する。Cu, W, Mo, W-Moなどの導体の場合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。

【0081】

10

焼成後の絶縁体層中に残存する炭素量は150ppm以下であることが好ましい。150ppmを越えると絶縁体層中の気孔率の低下、強度低下、誘電率の増加、誘電損失の増加、リーク電流野増加あるいは絶縁抵抗の低下などの問題を生ずる。より好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下である。

【0082】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。下記の実施例において特に断らない限りすべて重量で表わす。

【0083】

[実施例]

20

A. 無機粉末成分

▲1▼無機フィラー入りの96%純度のアルミナ粉末

；平均粒子径1.7μm、比表面積1.1m²/gの球状粉末。

【0084】

▲2▼ガラスーセラミックス粉末

；96%純度のアルミナ粉末50%と硼硅酸塩ガラス50%。

【0085】

(ガラス組成は、SiO₂；70%，BaO；3%，Al₂O₃；7%，B₂O₃；18%，Na₂O；2%である。ガラス粉末は予めアトライターにて微粉末した後、造粒乾燥機で球状化处理した平均粒子径2.2μm、比表面積1.5m²/gの粉末。)

30

▲3▼コーディライト粉末

；平均粒子径2.1μm、比表面積3.0m²/gの球状粉末。

【0086】

B. 紫外線吸光剤

▲1▼アゾ系染料 スダンIV (Sudan)

(化学式；C₂₄H₂ON₄O，分子量；380.45)

▲2▼アゾ系染料 オイルイエローOB (Oil Yellow OB)

(化学式；CH₃C₄H₄N：NC₁₀H₄NH₂，分子量；261.33)

C. 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

(以下、ポリマバインダという)

40

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。ポリマの酸価は95であった。

【0087】

D. モノマ

トリメチロール・プロパン・トリアクリラート

E. 溶媒

γ-ブチロラクトン

F. 光重合開始剤

50

α -アミノ・アセトフェノン

G. 増感剤

2, 4-ジエチルチオキサントン

H. 可塑剤

ジブチルフタレート (DBP)

<絶縁ペーストの製造>

A. 有機ビヒクルの作製

溶媒およびポリマバインダを30%溶液となるように混合し、攪拌しながら120℃まで加熱しすべてのポリマバインダを均質に溶解させた。ついで溶液を室温まで冷却し、光重合開始剤を加えて溶解させた。その後この溶液を400メッシュのフィルタを用いて濾過した。

10

【0088】

B. 紫外線吸光剤添加粉末の作製

紫外線吸光剤を所定の量（無機粉末に対して0.5重量%）秤量し、イソプロピルアルコール（IPA）に溶解させた溶液に分散剤を加えてホモジナイザで均質に攪拌した。次にこの溶液中に無機粉末を所定の量添加して均質に分散・混合後、ロータリエバポレイタを用いて、150～200℃の温度で乾燥し、IPAを蒸発させた。こうして有機染料の膜でセラミックスの表面を均質にコーティングした（いわゆるカプセル処理した）粉末を作製した。

【0089】

20

B. 絶縁ペースト調製

ペーストの作製は上記の有機ビヒクルに光反応性化合物、紫外線吸光剤添加の粉末（有機染料でカプセル処理した無機粉末）、増感剤および可塑剤を所定の組成となるように添加し、3本ローラで混合・分散して調製した。調製した組成を表1に示す。

【0090】

C. アルミナ基板の表面処理

表面処理液として（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシランのイソプロピルアルコールの1重量%溶液を用いる。次にこの溶液1.0mlをアルミナ基板（4インチ×4インチ×0.635mm厚み）上に落とし、スピナーで回転数3000rpmで10秒間塗布した後、100℃で30分間保持して乾燥し、表面処理を行った。

30

【0091】

D. 微細配線形成

上記のアルミナ基板の表面全体にTiとPdの2層膜をスパッタリング法で形成する。次にフォトレジストをコーティングした後、露光・現像し、続いてフォトレジストのない部分だけを選択的にAuメッキした配線を形成する。導体の厚みは12μm、線幅は25μmであった。残ったフォトレジストを550℃で焼成して取り除いた。次に、Pd, Tiをエッチングして取り除いてAu配線を得た。

【0092】

なお、無機粉末としてアルミナを用いた絶縁ペーストの場合は、325メッシュスクリーンを用いて、W導体ペーストでパターン形成を行った。

40

【0093】

E. 絶縁ペーストの印刷

上記のDでパターン形成をした基板上に325メッシュのスクリーンを用いて絶縁ペーストを印刷した。印刷はピンホールなどの影響を防ぐために数回繰り返した。その後、80℃で40分間保持して乾燥した。乾燥後の塗布膜の厚みは45～55μmであった。

【0094】

F. 露光、現像

上記Eで作製した絶縁ペーストの膜上に直径（φ）50μmのヴィアホールを8000ホール有するクロムマスクを用いて、上面から250mW/cm²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

50

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ヴィアホールを水洗浄した。

【0095】

G. 導体の埋め込み

次にヴィアホール部分に Ag-Pd の導体ペーストをスクリーン印刷法で埋め込んだ。次に、850℃で20分間焼成を行ってヴィアホールを有する絶縁層を形成した。

【0096】

なお、アルミナを絶縁ペーストとして用いた場合は、ヴィアホールの埋め込みをWペーストで行った。

【0097】

H. 多層化

10

さらに、多層化のために上記のD～Gのプロセスの微細配線形成を繰り返して導体層4層および絶縁層5層からなるセラミックス多層基板を作製した。

【0098】

I. 焼成

得られた多層基板を空气中500℃で1時間焼成を行い、バインダを蒸発させた後、900℃で1時間保持して多層基板を得た。Wを導体にしたアルミナ多層基板は、H₂ガスとN₂ガス雰囲気中500℃で2時間焼成し、脱バインダ後、1600℃の温度にて1時間焼結し、多層基板を得た。

【0099】

J. 評価

20

微細配線部を形成したセラミック多層基板についてリーク電流、ヴィアホール部からの断線不良発生の有無、ヴィアホールの抵抗の変化率および湿中負荷（THB）試験を行った。THB試験は初期の絶縁抵抗を調べ、さらに温度85℃、湿度85%の環境下で1500時間保持後、絶縁層間に50Vの直流電圧を印加して絶縁抵抗を測定した。結果を表1に示した。

【0100】

表には示さなかったが、感光性絶縁ペーストを用いて作製した多層基板のヴィアホール部からは断線不良の発生は全く認められなかった。また、本発明の絶縁層はリーク電流が6μA以下であるので絶縁層として使用でき、絶縁抵抗が5.5×10¹¹以上、またTHB1500時間後の絶縁抵抗の変化率も小さく問題なかった。

30

【0101】

【表1】

成分	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
①アルミナ	80	85	90				
②ガラス-セラミックス				85		85	90
③コーディライト					85		
ポリマバインダ	10	7.5	4	7.5	7.5	10	4
モノマ	10	7.5	6	7.5	7.5	5	6
光重合開始剤	2	1.5	1.0	1.5	1.5	1.5	1.2
増感剤	0	0	2	0	0	2	2
可塑剤	0.6	0.6	1.0	0.6	0.6	0.6	1.0
焼結温度 (°C)	1600	1600	1600	950	950	950	950
焼成膜厚 (μm)	32	35	35	40	38	40	41
リーク電流 (μA)	6	5	4	5	5	5	6
初期絶縁抵抗 (Ω)	4.0×10^{13}	5.5×10^{13}	6.5×10^{13}	6.0×10^{12}	7.5×10^{12}	6.5×10^{12}	6.0×10^{12}
1500 h 後の絶縁抵抗 (Ω)	2.5×10^{13}	3.0×10^{12}	5.0×10^{12}	4.5×10^{12}	6.0×10^{12}	5.6×10^{12}	4.5×10^{12}

比較例 1

上記のセラミックス粉末のうち▲2▼のガラス-セラミックス粉末を用いて粉末組成 53 %、アクリレート樹脂 10 %、トルエン 24 %、イソプロピルアルコール 8 % およびジブチルフタレート 5 % を 3 本ローラで混合・分散した。

【0102】

10

20

30

40

50

次に絶縁層のヴィアホール形成以外は上記と同じ方法で、アルミナ基板上に導体層4層、絶縁体3層からなるセラミックス多層基板を作製した。ヴィアホール形成は325メッシュスクリーンを用いて印刷法で、 $\phi = 50 \mu\text{m}$ を作製した。焼成は500℃で1時間保持して脱バインダ後、900℃で1時間保持して焼結した。

【0103】

得られた多層基板のヴィアホールの周りには導体層の滲みが多く観察された。またリーク電流が100 μA 以上で高く、絶縁抵抗も $10^7 \Omega$ 以下で非常に低く、基板として使用できなかった。

【0104】

【発明の効果】

10

本発明は上述の構成を有するため、ヴィアホールやスルーホール形成が極めて容易にかつ精度よくできしかも微細な孔を確実に安価に形成できる利点がある。また、この発明の絶縁層により形成したセラミック多層基板は性能的にも極めて優れたものであるうえ、ヴィアホールやスルーホールを飛躍的に小形化されるので、高信頼性、高性能化、高密度化などを達成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】測定波長と吸光度の関係を表すグラフである。

【図1】

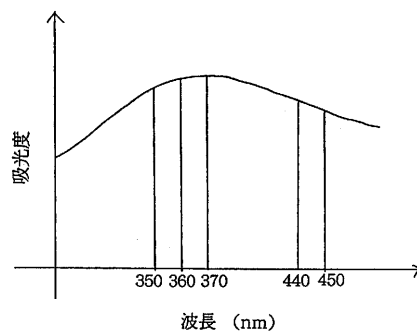


図1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

H05K 3/46

T

(56)参考文献 特開昭61-158861 (JP, A)
特公昭51-037562 (JP, B1)
特開平05-019467 (JP, A)
特開昭62-002406 (JP, A)
特開平05-098187 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01B 3/00
G03F 7/004 501
G03F 7/028
G03F 7/033
H05K 3/46