



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201218325 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100106913

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl. : *H01L23/15 (2006.01)*

H05K1/09 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/02 日本

2010-045283

(71)申請人：德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：高橋直人 TAKAHASHI, NAOTO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 61 頁

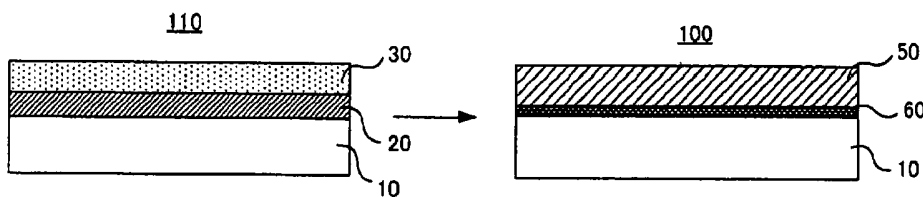
(54)名稱

金屬化基板之製造方法

METHOD FOR PRODUCTION OF METALIZED SUBSTRATE

(57)摘要

本發明提供可以降低金屬化層的電阻值，使導電性為良好，同時使該金屬化層之密接性為良好，接著使金屬化層表面的電鍍性為良好之金屬化基板之製造方法。其係具備氮化物陶瓷燒結體基板、被形成於燒結體基板上的氮化鈦層、及被形成於氮化鈦層上的包含銅、銀、及鈦的金屬層而構成的金屬化基板之製造方法，於氮化物陶瓷燒結體基板上，層積包含銅粉及氮化鈦粉的第一糊料層而製造第一層積體的步驟、於第一層積體之第一糊料層上，層積包含銀與銅之合金粉的第二糊料層而製造第二層積體之步驟、以及藉由燒結第二層積體，於氮化物陶瓷燒結體基板上形成氮化鈦層及金屬層之步驟。



10：氮化物陶瓷燒結體

20：第一糊料層

30：第二糊料層

50：金屬層

60：氮化鈦層

100：金屬化基板

110：第二層積體



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201218325 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100106913

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl. : **H01L23/15 (2006.01)**

H05K1/09 (2006.01)

(30)優先權：2010/03/02 日本

2010-045283

(71)申請人：德山股份有限公司 (日本) TOKUYAMA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：高橋直人 TAKAHASHI, NAOTO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 61 頁

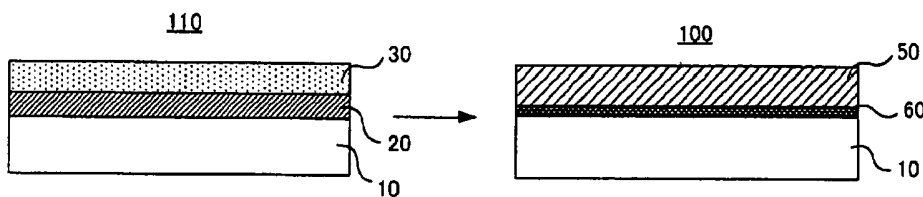
(54)名稱

金屬化基板之製造方法

METHOD FOR PRODUCTION OF METALIZED SUBSTRATE

(57)摘要

本發明提供可以降低金屬化層的電阻值，使導電性為良好，同時使該金屬化層之密接性為良好，接著使金屬化層表面的電鍍性為良好之金屬化基板之製造方法。其係具備氮化物陶瓷燒結體基板、被形成於燒結體基板上的氮化鈦層、及被形成於氮化鈦層上的包含銅、銀、及鈦的金屬層而構成的金屬化基板之製造方法，於氮化物陶瓷燒結體基板上，層積包含銅粉及氮化鈦粉的第一糊料層而製造第一層積體的步驟、於第一層積體之第一糊料層上，層積包含銀與銅之合金粉的第二糊料層而製造第二層積體之步驟、以及藉由燒結第二層積體，於氮化物陶瓷燒結體基板上形成氮化鈦層及金屬層之步驟。



10：氮化物陶瓷燒結體

20：第一糊料層

30：第二糊料層

50：金屬層

60：氮化鈦層

100：金屬化基板

110：第二層積體

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於搭載半導體元件之用的金屬化基板之製造方法。

【先前技術】

搭載於配線基板的半導體元件之單位面積發熱量，伴隨著半導體元件的細微配線化／小型化而增大。因此，配線基板，被期待著以熱傳導率更高，具有散熱性的材料來形成。從前，作為配線基板材料，使用氧化鋁燒結體，但是氧化鋁燒結體，其熱傳導率並不充分，所以被檢討使用熱傳導率更高的氮化鋁燒結體。

以此氮化鋁燒結體為代表例，為了使用氮化物陶瓷燒結體基板製造配線基板，必須要在氮化物陶瓷燒結體的表面形成金屬配線。作為形成金屬配線的方法，有塗布金屬糊料而燒結的厚膜法，或藉由蒸鍍金屬薄膜而形成的薄膜法等。其中，於必須要散熱性的用途，多為必須要大量電流的場合，因為以薄膜法形成的膜厚會對流通的電流有限制，所以適切地採用厚膜法。另一方面，在厚膜法常使用鎢或鉬等高融點金屬形成金屬配線，在此場合，會有配線電阻變高的問題。

此外，作為藉由厚膜法形成金屬配線的工業方法，已知有使用包含高融點金屬粉末的糊料之同時燒結法（co-firing）與後燒結法（post-firing；逐次燒結法）。所謂同

時燒結法是藉由在陶瓷綠板上塗布高融點金屬糊料而燒結以同時進行陶瓷的燒結與高融點金屬的融結之方法，可以形成堅固密接的金屬層，相反的有因伴隨著陶瓷的燒結之收縮而難以高尺寸精度來形成金屬圖案之特徵。後燒結法（逐次燒結法）係於預先燒結的陶瓷基板上塗布高融點金屬糊料之後將其燒結的方法，基本上不會引起如前所述的尺寸精度上的問題。但是，在氮化物陶瓷，到目前為止採用厚燒結法很難提高金屬層的接合強度（密接強度）。近年來，於氮化物陶瓷，也開發出了能夠形成以高接合強度密接的高融點金屬層之後燒結法（參照專利文獻1）。然而，可以使配線電阻更為降低，使用其他的金屬糊料，於氮化物陶瓷燒結體基板上形成金屬層的技術，尚未在工業上被確立。

以解決此問題為目的，在專利文獻2，記載著把以銀-銅合金為主成分而作為副成分含有氫化鈦的糊料，塗布於氮化鋁燒結體基板而燒結所形成的具有金屬化層的氮化鋁基板。

此外，在專利文獻3，記載著於供在陶瓷基板上形成金屬化膜之金屬化用金屬粉末組成物，使用以銅及鈦粉末為主成分，Ag，Al，Zr之中以至少一種為副成分的金屬粉末組成物，其係前述主成分佔90~99.5%（重量百分比），副成分佔0.5~10%所構成的金屬化用金屬粉末組成物，及使用此金屬化用金屬粉末組成物之金屬化基板之製造方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]國際公開公報第 2006 / 051881 號小冊

[專利文獻 2]日本專利特開平 5-226515 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 7-207452 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

然而，根據本案發明人等的追蹤試驗，可知於專利文獻 2 及 3 之金屬化基板，藉由厚膜法形成的金屬化層會有對陶瓷基板的密接強度很低的情形，以及於該金屬化層表面施以電鍍的場合之電鍍層對金屬化層的密接強度變低（於以下，稱為「電鍍性差」）的情形。在此，本發明，以提供可以降低金屬化層的電阻值，使導電性為良好，同時使該金屬化層之密接性為良好，接著使金屬化層表面的電鍍性為良好之金屬化基板之製造方法為課題。

[供解決課題之手段]

以下，針對本發明進行說明。又，為了使本發明的理解更為容易，於附圖之參照符號係以加括弧的方式附記，但並不意味著藉此而使本發明限定於圖示之型態。

第 1 之本發明，其係具備氮化物陶瓷燒結體基板（10

)、被形成於燒結體基板(10)上的氮化鈦層(60)、及被形成於氮化鈦層(60)上的包含銅、銀、及鈦的金屬層(50)而構成的金屬化基板(100)之製造方法，於氮化物陶瓷燒結體基板(10)上，層積包含銅粉及氮化鈦粉的第一糊料層(20)而製造第一層積體的步驟、於第一層積體之第一糊料層(20)上，層積包含「銀與銅之合金粉」(以下，亦有簡稱為「合金粉」的情形)的第二糊料層(30)而製造第二層積體(110)之步驟、以及藉由燒結第二層積體(110)，於氮化物陶瓷燒結體基板(10)上形成氮化鈦層(60)及金屬層(50)之步驟。

於第1之本發明，第一糊料層(20)，可以進而包含銀粉或「銀與銅之合金粉」，在此場合，最好是相對於銅粉100質量份，銀粉，或者銀與銅之合金粉含有1質量份以上80質量份以下。

於第1之本發明，第二糊料層(30)，可以進而包含銅粉，在此場合，最好是相對於銀與銅之合金粉100質量份，銅粉含有1質量份以上300質量份以下。

於第1之本發明，第一糊料層(20)、及第二糊料層(30)合計之銅成分與銀成分之合計質量為100質量份時，第一糊料層(20)所包含的氮化鈦粉最好為1質量份以上10質量份以下。又，銅成分與銀成分之合計，係指各糊料組成物中的銀粉、銅粉以及合金粉之合計。

於第1之本發明，第一糊料層(20)、及第二糊料層(30)合計之銀成分與銅成分之質量比(銀成分/銅成分

) 最好為 0.15 以上 0.8 以下。又，銀成分與銅成分之質量比，係指各糊料組成物中的銀粉、銅粉以及合金粉之合計的銀成分及銅成分之質量比。

第 2 之本發明，其係具備氮化物陶瓷燒結體基板 (10)、被形成於燒結體基板 (10) 上的氮化鈦層 (60)、及被形成於氮化鈦層 (60) 上的包含銅、銀、及鈦的金屬層 (50) 而構成的金屬化基板 (100) 之製造方法，於氮化物陶瓷燒結體基板 (10) 上，層積包含銅粉及氮化鈦粉的第一糊料層 (20) 而製造第一層積體的步驟、於第一層積體之第一糊料層 (20) 上，層積包含「銀與銅之合金粉」的第二糊料層 (30) 而製造層積體之步驟、於第一糊料層 (20) 與第二糊料層 (30) 之間，或者於第二糊料層 (30) 之上，層積包含銅粉的第三糊料層 (40) 而製造層積體的步驟，以及藉由燒結以這些步驟而得的層積體，於氮化物陶瓷燒結體基板 (10) 上形成氮化鈦層 (60) 及金屬層 (50) 之步驟。

於第 2 之本發明，第一糊料層 (20)、第二糊料層 (30)、及第三糊料層 (40) 合計之銅成分與銀成分之合計質量為 100 質量份時，第一糊料層 (20) 所包含的氮化鈦粉最好為 1 質量份以上 10 質量份以下。

於第 1 及第 2 之本發明，燒結層積體的步驟，最好是使層積體在非氧化性氛圍下，在耐熱性容器內進行燒結的步驟。

第 3 之本發明，係一種組成物，為：包含銅粉 100 質量

份、平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下的氫化鈦粉1質量份以上10質量份以下，黏結劑樹脂1質量份以上10質量份以下；銅粉為平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上而未滿 $1.0\mu\text{m}$ 的銅粉A，或者是包含30質量份以上未滿100質量份之該銅粉A而其餘為平均粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下的銅粉B之混合粉，觸變性（thixotropy）指數為0.2以上1.0以下。

於第3之發明，組成物，係作為黏結劑樹脂，含有乙基纖維素樹脂0.2質量份以上3.0質量份以下，丙烯酸樹脂0.5質量份以上8.0質量份以下為較佳。

[發明之效果]

根據第1之本發明之製造方法，因金屬層（50）係以銅成分與銀成分為主而構成的，所以金屬層（50）的導電性變得良好。此外，氫化鈦粉末僅含有於與氮化物陶瓷燒結體基板（10）相接之第一糊料層，不含鈦成分的第二糊料層被形成於第一糊料層上，所以燒結時鈦成分與燒結體基板之氮化物陶瓷之反應（氮化鈦形成反應）優先發生，有效地抑制鈦成分往金屬層（50）表面之擴散移動。結果，金屬層（50）與燒結體基板（10）之間被形成氮化鈦層（60），所以不僅金屬層（50）之密接性變得良好，金屬層的電鍍性也變得良好。進而，在本發明，作為第二糊料層（30），作為金屬成分層積所謂焊錫材而發揮功能的包含「銅與銀的合金粉」之糊料。此合金粉，起因於其融點比銀及銅之融點更低，而於燒結中融溶／溶化而浸入第一

糊料層（20）中。藉此，可以減少所含有的空孔數目及大小，此外可以形成完全不含空孔的金屬層（50），所以金屬層（50）之密接性變得更為良好，結果，使得所得到的金屬化基板（100）之熱傳導性變得更為良好。進而，可以提高金屬層（50）的表面平滑性。

根據第2之本發明之製造方法的話，藉由進而形成第三糊料層（40），可以緩和起因於下層的凹凸，使金屬層（50）的表面平滑性更為提高。

第3之本發明之組成物，藉由具有觸變性（thixotropy），將該組成物以一般的印刷條件（刮板（squeegee）印壓或者刮板速度）進行網版印刷的場合，通過網版之網目時的流動性為良好，另一方面通過網目後黏度適度變高。因而，可以抑制起泡、版阻塞、滲墨等印刷不良。亦即，於前述第1及第2之本發明之製造方法，使用第3之本發明的組成物藉由網版印刷法形成特定形狀的第一糊料層，可以使網版的開口部（非遮蔽部）的形狀更正確地再現，所以可以形成提高形狀精度的金屬層（50）。此時，不會大幅損失操作性（印刷性）。又，於此場合，於第一糊料層的表面會殘留網目痕，但因層積第2糊料層之後進行燒結，所以該網目痕被平滑化，結果可以形成表面平滑性提高的金屬層（50）。

亦即，根據第1及第2之本發明之金屬化基板之製造方法，以及第3之本發明的組成物的話，可以容易而且有效率地製造具有更高精度且更高精細的配線圖案之金屬化基

板。進而，該金屬化基板具有的金屬層，視覺確認性良好，所以可作為標記來使用。

【實施方式】

< 金屬化基板 100 之製造方法 >

如圖 1 顯示金屬化基板 100 之製造方法的概略那樣，首先，於氮化物陶瓷燒結體基板 10 上，被形成第一糊料層 20，於其上，被形成第二糊料層 30，形成第二層積體 110。第二層積體 110，被燒結，製造於氮化物陶瓷燒結體基板 10 上具備氮化鈦層 60 及金屬層 50 之金屬化基板 100。

(氮化物陶瓷燒結體基板 10)

氮化物陶瓷燒結體基板 10，可以藉由將特定形狀的氮化物陶瓷綠板或者氮化物陶瓷顆粒加壓成形之加壓成形體予以燒結的習知方法來製作。其形狀、厚度無特別限制。於燒結體原料，亦可包含通常使用的燒結助劑，例如包含稀土類氧化物之燒結助劑。氮化物陶瓷燒結體基板 10 的表面，亦可因應需要而研磨使表面平滑。作為氮化物陶瓷，例如可以舉出氮化鋁、氮化矽、氮化硼、氮化鎘、氮化鈦、氮化鋇、氮化鈮等。其中，以使用具有高熱傳導率等特性的氮化鋁為佳。

(第一糊料層 20 及第二糊料層 30)

於本發明之金屬化基板 100 之製造方法，首先，於氮

化物陶瓷燒結體基板 10 上，層積包含銅粉與氫化鈦粉的第一糊料層 20 而形成第一層積體。其後，於該第一層積體的第一糊料層 20 上，層積包含合金粉的第二糊料層 30 形成第二層積體 110。第一及第二糊料層 20、30，在要形成配線圖案的處所，藉由塗布以下說明的糊料組成物而形成。糊料組成物的塗布，由形成精密配線的觀點來看，以藉由印刷來進行為較佳。作為印刷法，可以採用網版印刷、噴墨印刷、平版印刷（offset printing）等方法。糊料，只要因應於採用的印刷法而適當調整為最佳黏度即可，在使用網版印刷法的場合，考慮到操作性以及圖案再現性的話，使用以在 25℃ 下，黏度成為 50~400Pa·s 的方式調整各成分之量者為較佳。於形成第一糊料層 20 後使其乾燥之後，形成第二糊料層 30，其後，使第二糊料層 30 乾燥亦可，在形成第一糊料層 20 及第二糊料層 30 後，使這些一起乾燥亦可。乾燥方法，沒有特別限制，只要是可以使糊料層中的溶媒揮發的方法即可。例如，可以舉出在 80~120℃ 程度下使乾燥 1 分鐘至 1 小時程度之方法。

於本發明之金屬化基板 100 之製造方法，層積包含氫化鈦粉的第一糊料層 20 與不含此之第二糊料層 30 而進行燒結，形成氮化鈦層 60 以及金屬層 50。此氮化鈦層 60，係藉由第一糊料層 20 之鈦成分，與氮化物陶瓷燒結體基板 10 中的氮成分反應，在氮化物陶瓷燒結體 10 與金屬層 50 之界面被形成。

此外，於本發明，藉由存在不含氫化鈦粉的第二糊料

層 30，抑制鈦成分之往金屬層 50 的表面的移動，使得金屬層 50 表面的電鍍性變得良好，而且可以減低金屬層 50 表面的弧坑（crater）狀的凹凸（以下簡稱「弧坑」）的發生。此外，藉由抑制鈦成分往金屬層 50 的表面移動，該氮化鈦層 60，在氮化物陶瓷燒結體基板 10 與金屬層 50 之界面被充分地形成，使得金屬層 50 的密接性變得更為良好。

形成第一糊料層之後不形成第二糊料層而進行燒結的場合，銅的燒結沒有充分進行，會有在製造的金屬層中殘留空孔的情形。金屬層中的空孔，不僅會成為金屬層之密接性不良或熱傳導性不良的原因，而且也成為使表面平滑性降低的原因。例如，即使可得到外觀上具有平滑的表面的金屬層，也會藉由研磨而在表面出現空孔，無法得到具有高的平滑性的表面。此外，空孔分布到金屬層表面的場合，會成為在金屬層表面存在弧坑，於金屬表面進行電鍍的場合，會成為變色或脹起等不良的原因。

又，空孔應該是藉由以下所述的機構而形成的。亦即，應該是在燒結步驟，氫化鈦粉放出氫氣而產生鈦。產生的鈦不僅與氮化物陶瓷反應而形成氮化鈦層，而且生成的鈦的一部分與銅粉末反應而於銅粒子表面形成 Cu-Ti 化合物相。藉由此 Cu-Ti 相的形成，銅粒子（粉末）的燒結被阻礙，而形成空孔的緣故。亦即，藉由促進銅粉末的燒結應該可以抑制空孔的形成。作為促進銅粉末的燒結的方法，可以考慮在金屬糊料層中含有融點低的銀粉或「銀與銅之合金粉」，藉由這些粉末融溶而形成的液相促進燒結的

方法。但是，採用該方法的場合，相對地銅粉的含有率變低，所以因該會由於生成的液相的流動，而使得保持金屬層的形狀變得困難。因而，會有發生圖案的變形，或是發生金屬層表面之大的凹滯之虞。

對此，在本發明，因為把包含「銀與銅之合金粉」（合金粉）的第二糊料層30形成於第一糊料層上，所以不會發生前述的問題。總之，因為提高第一糊料層中銅粉末所佔的相對比例，所以燒結時也保持第一糊料層的形狀。因而，第二糊料層30中的合金粉融溶形成液相，往第一糊料層20內部浸透，也因為該液相被保持於銅粒子間，所以抑制了由第一糊料層20往外流出的情形。因此，根據前述液相之銅粒子（粉末）之燒結促進效果被提高。而且，假使第一糊料層中形成空孔，前述液相也會以埋填該空孔的方式作用。亦即，可以有效防止金屬層50之空孔的形成及圖案的變形。

又，替代第二糊料層所含的合金粉而使用銀粉及銅粉，於燒結時欲使這些反應而形成液相的場合，會因為液相的生成速度太慢，而很難生成充分量的液相。為了增加液相之量，必須要使形成於第一糊料層上的糊料層（上層糊料層）的膜厚，超過本發明所必要的程度之厚，所以經濟性及效率性會降低。此外，於上層糊料層，使用銅粉、銀粉那樣的一般的金屬粉的場合，如圖3（a）所示，以層積包含銅粉及氫化鈦粉的下層糊料層72，與包含銅粉及銀粉的上層糊料層74的方式，使用相同的網版藉由網版印刷來

進行層形成的話，於糊料層端部容易產生上層糊料層 74 之突出（X）。接著，在產生這樣的突出的狀態下燒結基板的話，不含鈦成分的上層與基板接觸的金屬層端部不形成氮化鈦層，結果因上層不接合於基板而會產生浮起（Y）。因而，於燒結後對金屬層施以電鍍的場合，容易引起電鍍的突起、變色。又，為了解決此問題，而考慮如圖 3（b）那樣縮小上層糊料層 74 的尺寸，使上層糊料層 74 不接觸於燒結體 76。但是，在此場合，形成的金屬化圖案端部雖不產生浮起，但是會有可以有效利用的金屬化圖案的面積減少問題產生。

對此，在本發明之方法，藉由作為上層（第二糊料層 30）之金屬成分以合金粉為主成分，於燒結時上層的第二糊料層 30 中的金屬成分實質上完全融溶，被第一糊料層 20 吸收而一體化，所以不會有如前述那樣的端部浮起的問題。此外，藉由前述一體化，第一糊料層 20 中的空孔被埋填。此外，如圖 3（b）那樣，在為了嚴密防止第二糊料層 30 的突出，而使第二糊料層 30 形成為比第一糊料層 20 更小的場合，結果，第二糊料層 30 融溶而被第一糊料層 20 吸收進行一體化，所以被形成的金屬層 50 不會產生階差，也不會發生有效利用面積減少。

第一糊料層 20 的厚度，以 $3\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下為較佳，更佳者為 $5\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下。第二糊料層 30 的厚度，以 $3\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下為較佳，更佳者為 $5\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下。第一糊料層 20 與第二糊料層 30 的厚度之比，較佳者為

0.1以上10.0以下（第一糊料層／第二糊料層），又更佳者為0.2以上5.0以下。

又，於本發明，第一糊料層的厚度，係藉由將下列詳述的第一糊料組成物塗布於氮化物陶瓷燒結體基板上而進行乾燥，為糊料層中的溶媒揮發之後的糊料層的厚度。此外，第二糊料層的厚度，也是藉由將下列詳述的第二糊料組成物塗布於第一糊料層上而進行乾燥，為糊料層中的溶媒揮發之後的糊料層的厚度。

（第一及第二糊料組成物）

供形成第一糊料層20之第一糊料組成物，包含作為金屬成分之銅粉以及氫化鈦粉（氫化鈦並不是金屬，但是在燒結時分解而成為鈦，所以當成是金屬成分來對待）。第一糊料組成物，其他以作為有機成分包含黏結劑、分散劑、及溶媒為佳。此外，供形成第二糊料層30之第二糊料組成物，作為金屬成分包含「銀與銅之合金粉」。第二糊料組成物也同樣，其他以作為有機成分包含黏結劑、分散劑、及溶媒為佳。

此處，作為有機成分，可以沒有特別限制地使用在通常的厚膜法所使用的金屬糊料（金屬化糊料）所使用的有機成分，其使用量也是考慮印刷性或脫脂性等而適當決定。

例如，作為黏結劑，可以使用聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯等丙烯酸樹脂，甲基纖維素、羥基甲基纖維素、乙

基纖維素、硝基纖維素、乙酸丁酸纖維素等纖維素樹脂、聚乙烯醇縮丁醛、聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯等含有乙烯基的樹脂等。此外，爲了改善印刷性等之目的，混合二種以上的樹脂來使用亦可。其中，從在非活性氛圍中的燒結下殘渣很少（脫脂性佳）的觀點來看，以丙烯酸樹脂爲佳，從觸變性（*thixotropy*）高印刷性優異的觀點來看，以乙基纖維素樹脂爲佳。如後述那樣，藉由使丙烯酸樹脂與乙基纖維素樹脂以特定的比例混合而使用，可以得到印刷性優異而且良好的脫脂性，所以作爲第一糊料組成物使用的黏結劑，以混合使用丙烯酸樹脂與乙基纖維素樹脂爲最佳。另一方面，作爲使用於第二糊料組成物的黏結劑，以丙烯酸樹脂爲最佳。

此外，作爲溶媒，可以使用甲苯、乙酸乙酯、萘品醇、乙酸丁基二甘醇酯（*Diethylene Glycol Monobutyl Ether Acetate*）、酯醇（*Texanol*）等。

此外，作爲提高適印刷性或保存安定性等之添加劑，可以添加界面活性劑、可塑劑等。作爲可以適切使用的分散劑，可以例示磷酸酯系、多羧酸（*polycarboxylic acid*）系等。

如前所述，作爲藉由厚膜法形成金屬配線之工業方法，已知有使用包含高融點金屬粉末的糊料之同時燒結法（*co-firing*）與後燒結法（*post-firing*；逐次燒結法），但是在這些方法使用的高融點金屬糊料，於改良與陶瓷基板之結合性的目的，或是調整熱膨脹係數的目的，一般會添

加與基板所使用的陶瓷相同種類的陶瓷粉末。但是陶瓷為絕緣成分，所以會有使金屬層的導電性降低的問題。對此，在本發明使用的各種金屬糊料組成物，沒有必要添加絕緣成分之陶瓷粉末。因此，形成的金屬層50的導電性變成更為良好。

第一糊料組成物，如前所述，作為金屬成分包含銅粉與氫化鈦粉。第一糊料組成物之銅粉與氫化鈦粉之配合比例，以對銅粉100質量份，使氫化鈦粉為1.0質量份以上20.0質量份以下，更佳者為2.0質量份以上15.0質量份以下。

第一糊料組成物，作為金屬成分除了銅粉與氫化鈦粉以外，包含銀粉及／或「銀與銅之合金粉」（合金粉）亦可。於第一糊料組成物，藉由添加這些金屬粉，於燒結後所得到的金屬層50，變成可以更為確實地防止空孔的發生，而且可以使金屬層50的電阻值變得更低。另一方面，銀粉及／或合金粉的配合量太多的話，會使材料價格變高，而且燒結時金屬層中之液相量變得太多所以無法保持形狀，使得精密的配線圖案的形成變得困難。因而，第一糊料組成物之這些銀粉及／或合金粉的配合量，以對銅粉100質量份，含有1質量份以上80質量份以下為佳。

第一糊料組成物中所含的銅粉的平均粒徑，沒有特別的限制，可以使用與從前的糊料所使用的銅粉相同的粒徑之銅粉。例如，可以使用平均粒徑為0.1 μm 以上5.0 μm 以下之銅粉。此時，作為銅粉，使用粒度分布僅有1個峰值的

分布，例如使用常規分布的銅粉亦可，使用粒度分布有複數個峰值的分布之銅粉，例如混合使用平均粒徑不同的複數種類銅粉之銅粉亦可。使用混合平均粒徑不同的銅粉之混合粉的場合，平均粒徑較佳者為 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下，更佳者為 $1.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下之銅粉（銅粉B），與平均粒徑較佳者為 $0.1\mu\text{m}$ 以上未滿 $1.0\mu\text{m}$ ，更佳者為 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下之銅粉（銅粉A）之混合粉為較佳。

又，此處所謂的平均粒徑，包含後述之其他粉末的平均粒徑，都意味著使用日機裝（股）製造的雷射粒度儀（Microtrac）藉由雷射繞射法而測定之值（體積平均值）。

此外，第一糊料組成物中所含的氫化鈦粉的平均粒徑，沒有特別的限制，可以使用與從前的糊料所使用的氫化鈦粉相同的粒徑之氫化鈦粉。具體而言，可以適當使用平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20.0\mu\text{m}$ 以下之氫化鈦粉，特別是平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下之氫化鈦粉。又，工業上可取得的氫化鈦粉，一般粒度分布很廣，即使平均粒徑在前述範圍內也會有一部分包含粗大粒子的情形發生。氫化鈦粉之粗大粒子存在於糊料組成物中的話，會如稍後所述有損及金屬層表面的平滑性之虞，所以第一糊料組成物中所含的氫化鈦粉最好為具有不含超過 $30\mu\text{m}$ ，更好為不含超過 $20\mu\text{m}$ 的粒子之粒度分布。總之，氫化鈦粉的粒徑之嚴密的上限，最好為 $30\mu\text{m}$ 以下，更好的是 $20\mu\text{m}$ 以下。

又，前述粒度分布，意味著使用日機裝（股）製造的雷射粒度儀（Microtrac）藉由雷射繞射法而測定之粒度分

布。

此外，銀粉的平均粒徑，也沒有特別的限制，可以使用與從前的糊料所使用的銀粉相同的粒徑之銀粉。具體而言，可以適當使用平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下之銀粉，特別是平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $4.0\mu\text{m}$ 以下之銀粉。

此外，「銀與銅之合金粉」（合金粉）的平均粒徑，也沒有特別的限制，可以使用與從前的糊料所使用的合金粉相同的粒徑之合金粉。具體而言，可以適當使用平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下之合金粉，特別是平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下之合金粉。

藉由使用滿足前述範圍的平均粒徑的金屬成分粒子，提高網版印刷的印刷性，所以可以抑制圖案（金屬層50）的突出。進而，可以形成更為緻密的金屬層50。藉由可以使金屬層50為緻密，於金屬層50上形成電鍍層の場合，可以防止電鍍液浸透金屬層50而殘留於金屬化層內因而產生的金屬化層的變色或是加熱時之電鍍膜的膨出等不良情形。

從可以容易而且有效率地製造把具有高精度且高精細的配線圖案的金屬化基板或者具有成為視覺確認性良好的標記的金屬層之金屬化基板的觀點來看，第一糊料組成物的觸變性（*thixotropy*）指數最好為0.2以上1.0以下，又以0.3以上0.8以下為特佳。此處，所謂的觸變性（*thixotropy*）指數（TI），係藉由JISZ3284附屬書6之方法，藉由螺旋方式黏度測定，製作 25°C 之黏度-剪切速度曲線，由該

黏度 - 剪切速度曲線之黏度變化對剪切速度的變化之斜率
(以常用對數表示) 來求出之值, 具體而言為根據下式所
計算之值。

$$TI = \log(\eta_1/\eta_2) / \log(D_2/D_1) \quad (1)$$

η_1 : 剪切速度為 D_1 時之黏度

η_2 : 剪切速度為 D_2 時之黏度

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

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

藉由使第一糊料組成物之觸變性指數為 0.2 以上, 可以減低靜止時之糊料的流動性, 所以在網版印刷抑制形成第一糊料層時的滲溢的發生變得容易。此外, 藉由使第一糊料組成物的觸變性指數為 1.0 以下, 提高網版印刷時之水平性, 所以可以減輕網版印刷後之殘留於第一糊料層表面的網目痕。因而, 層積第二糊料層而進行燒結可以使該網目痕的平滑化變得更為容易, 所以可以使金屬層 (50) 的表面平滑性更為提高。

一般而言作為黏結劑使用丙烯酸樹脂的場合, 要提高糊料的觸變性是困難的, 但是在本發明, 藉由在第一糊料組成物配合一定量以上的平均粒徑為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上而未滿 $1.0 \mu\text{m}$ 的銅粉 (銅粉 A) 可以提高觸變性至較佳的程度。此外, 作為黏結劑, 藉由使丙烯酸樹脂及乙基纖維素樹脂

在特定的範圍內配合，可以更為提高觸變性。接著，藉由調整該銅粉及該黏結劑之配合量，可以使其成為具有在前述較佳的範圍之觸變性指數的第一糊料組成物。

亦即，為了使第一糊料組成物之觸變性指數為0.2以上1.0以下，只要配合(1)使銅粉與氫化鈦粉的配合比例為對銅粉100質量份，使氫化鈦粉為1質量份以上10質量份以下，較佳者為2.5質量份以上8.5質量份以下，(2)作為銅粉，使用僅平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上未滿 $1.0\mu\text{m}$ 的銅粉A，或者該銅粉A與平均粒徑在 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下的銅粉B之混合粉，且該混合粉100質量份中之銅粉A的含量為30質量份以上未滿100質量份之混合粉，(3)作為氫化鈦粉，使用平均粒徑 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下之氫化鈦粉，以及(4)使黏結劑樹脂對銅粉100質量份為1質量份以上10質量份以下即可。此時，黏結劑樹脂，係使乙基纖維素樹脂及丙烯酸樹脂分別對銅粉100質量份，含有0.2質量份以上3.0質量份以下以及0.5質量份以上8.0質量份以下為較佳。作為更好的第一糊料組成物，可以舉出包含平均粒徑 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下之銅粉A'與平均粒徑 $1\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下之銅粉B'之混合粉且該混合粉100質量份中的銅粉A'的含量為35質量份以上60質量份以下其餘為銅粉B'之混合物之銅粉100質量份，以及平均粒徑為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 的氫化鈦粉3.0質量份以上8.0質量份以下，乙基纖維素樹脂0.3質量份以上2.0質量份以下以及丙烯酸樹脂1.0質量份以上6.0質量份以下，而觸變性指數0.3以上0.8以下之組成物。

又，使用作為乙基纖維素樹脂於甲苯／乙醇（混合質量比8／2）之混合溶媒內以使乙基纖維素成為5質量%的方式使其溶解的溶液之25℃下的黏度為4cps以上20cps以下的乙基纖維素樹脂為較佳。此外，所謂丙烯酸樹脂，係包含甲基丙烯酸樹脂的概念。作為丙烯酸樹脂，使溶解於松油醇（Terpineol）的場合之10質量%溶液之25℃下之黏度為100cps以上1000cps以下之丙烯酸樹脂，特別是使用前述溶液之25℃下之黏度為150cps以上800cps以下之聚甲基丙烯酸烷基樹脂為較佳。進而，乙基纖維素樹脂與丙烯酸樹脂，以配合質量比（乙基纖維素樹脂／丙烯酸樹脂）成為0.06以上2.0以下的方式來配合為較佳。此外，這些之組成物以包含溶媒為較佳。進而，這些組成物以包含分散劑為較佳。

第二糊料組成物，作為金屬成分包含「銀與銅之合金粉」。又，於本發明，所謂「銀與銅之合金」，意味著包含銀與銅之固溶體、共晶或金屬間化合物，所謂「銀與銅之合金粉」意味著構成粉末的粒子為前述合金的粒子之粉末。「銀與銅之合金」，亦可包含銀及銅以外之金屬，例如被包含於銀焊接材的鋅、錫、鎳等金屬。但是由可以提高燒結而得的金屬層50的導電性的觀點來看，以銅、銀、及不可避免的不純物所構成的銀-銅合金為較佳，由銀-銅所構成的銀-銅合金為特佳。此外，該融點，比糊料所含有的黏結劑之分解溫度更高，且比銅的融點（1083℃），特別在銀的融點（962℃）更低為較佳，又以630℃～850

℃ 為更佳。作為這樣的銀-銅合金，例如可以舉出銅成分的含有比例為 20 質量% ~ 35 質量% 者。其中，由容易發揮本發明的效果、亦即減低金屬層之空孔，提高金屬層的密接性、熱傳導性、以及表面平滑性的效果之觀點來看，以及由操作性佳，容易取得的合金之觀點來看，以銀-銅之共晶組成，亦即銅成分之含有比例為 28 質量% 之銀與銅的合金為較佳。

第二糊料組成物，作為金屬成分以僅包含合金粉為特佳。藉由如此般構成第二糊料組成物，第二糊料組成物於燒結時融溶，為第一糊料層 20 所吸收，所以不會產生由前述之糊料層端部突出或者金屬層端部的浮起（參照圖 3（a））的問題。

第二糊料組成物，作為金屬成分除了合金粉以外包含銅粉亦可。藉由在第二糊料組合物包含銅粉，可以使金屬層 50 之表面更為平滑。但是，配合的銅粉量太多的話，合金量相對變少，所以防止空孔發生的效果變得不充分，有在金屬層 50 中形成空孔之虞。因而，銅粉的配合量，以對合金粉 100 質量份，含 1 質量份以上 300 質量份以下為佳，特別以 10 質量份以上 200 質量份以下為更佳。

又，即使於第二糊料層 30 含有銅粉的場合，前述之糊料層端部的突出或金屬層端部的浮起（參照圖 3（a））的問題，也會因包含合金粉而緩和。特別是藉由使銅粉的配合量在前述特佳的範圍內，可以更進一步發揮該緩和的效果。

第二糊料組成物中作為金屬成分包含的各種金屬粉，與第一糊料組成物為相同。

第一糊料組成物及第二糊料組成物之分別的金屬粉末的配合比例如前所述，但是實際上形成第一糊料層20以及第二糊料層30時，從金屬層50之對基板的密接性、金屬層50的導電性、以及燒結時之液相的流出防止的觀點來看，以因應於二組成物的組合或是各層的厚度，而使糊料層全體所含的金屬成分的比例成為特定比例的方式來控制為較佳。亦即，由第一糊料層20與第二糊料層30之層積體所構成的糊料層全體，以包含於該層積體的銅成分及銀成分的合計量為100質量份，以使氫化鈦粉的配合量成為1質量份以上10質量份以下的方式進行控制為佳。此處，銅成分與銀成分之合計，意味著各糊料組成物中的銀粉、銅粉以及合金粉之合計。又，以前述糊料層全體所含的銅成分與銀成分的合計量為基準，是因為如果可以使第二糊料層30形成為很厚，就可以增加第一糊料層20中的氫化鈦粉的配合量的緣故。

此外，由成本、金屬層50的導電性、及燒結時之液相的流出防止的觀點來看，前述糊料層全體之銀成分與銅成分之質量比（銀成分／銅成分）最好為0.15以上0.8以下。又，於前述範圍內，使銀成分的含量越多，越有減少金屬層50中的空孔的效果，以及更為減低金屬層50的電阻值的效果。

(第三糊料層40)

如圖2(a)、(b)所示，本發明之金屬化基板100之製造方法，在第一糊料層20與第二糊料層30之間(圖2(a))，或者在第二糊料層30上(圖2(b))，亦可包含層積含銅粉的第三糊料層40的步驟。如此形成第三糊料層40的場合，燒結前的層積體的型態，有圖2(a)之「氮化物陶瓷燒結體基板10／第一糊料層20／第三糊料層40／第二糊料層30」與圖2(b)之「氮化物陶瓷燒結基板10／第一糊料層20／第二糊料層30／第三糊料層40」之兩個型態。第三糊料層40之形成方法(糊料組成物的塗布、糊料黏度等)，與前述第一糊料層20的場合為相同。此外，如圖2(c)所示，將第三糊料層40形成於包括第一糊料層20與第二糊料層30之間，以及在第二糊料層30之上，之雙方亦可。

燒結前述之燒結體基板10／第一糊料層20／第二糊料層30所構成的層積體而形成金屬化基板100的場合，若第一糊料層20所含的氮化鈦粉之粒徑很大的話，會於形成的金屬層50表面產生凹凸。例如，使用包含超過前述氮化鈦粉之較佳的粒度分布範圍的上限之 $30\mu\text{m}$ 的粗大粒子之氮化鈦粉的場合，會於表面產生凹凸，而會有在搭載元件時產生不良情形之虞。於這樣的場合，形成第三糊料層40是有效的。第三糊料層40，在第一糊料層20與第二糊料層30之間，或者在第二糊料層30之上，都是形成在含有氮化鈦粉的第一糊料層20之上，但是藉由含此銅粉而成的第三糊

料層 40 的存在，可以減低來自第一糊料層中的氫化鈦粉的凹凸。

由更有效地平滑化金屬層的表面的觀點，以及不阻礙而維持金屬層之抑制空孔發生的效果之觀點來看，第三糊料層 40 的厚度，較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下，更佳者為 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下，進而又更佳者為 $8\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下。

此外，第三糊料層 40 對第一糊料層 20 的厚度之比，較佳者為 0.1 以上 10.0 以下（第三糊料層 / 第一糊料層），又更佳者為 0.2 以上 5.0 以下。

又，於本發明，第三糊料層 40 的厚度，係藉由將下列詳述的第三糊料組成物塗布於下底糊料層上而進行乾燥，為糊料層中的溶媒揮發之後的糊料層的厚度。

供形成第三糊料層 40 之用的第三糊料組成物，包含銅粉。第三糊料組成物，此外以作為有機成分包含黏結劑、分散劑、溶媒為佳。

此處，作為有機成分，可以沒有特別限制地使用在通常的厚膜法所使用的金屬糊料（金屬化糊料）所使用的有機成分及在第一糊料組成物所例示的有機成分，其使用量也是考慮印刷性或脫脂性等而適當決定。作為黏結劑，由在非活性氛圍中之燒結下殘渣很少的緣故，以丙烯酸樹脂為佳。

第三糊料組成物，除了銅粉以外，包含銀粉及 / 或合金粉亦可。但是，由金屬層表面之賦與平滑性的觀點來看，銅粉之配合比例，以第三糊料組成物中所含的金屬成分

(金屬粉)全體為基準(100質量%)時,含70質量%以上100質量%以下為較佳。

第三糊料組成物中所含的銅粉的平均粒徑,沒有特別的限制,可以使用與從前的糊料所使用的銅粉相同的粒徑之銅粉。例如,可以適切地使用平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下之銅粉。

此外,形成第三糊料層40的場合,第一糊料層20、第二糊料層30、及第三糊料層40合計之全糊料層中的銅成分與銀成分之合計質量為100質量份時,第一糊料層20所包含的氫化鈦粉最好為1質量份以上10質量份以下。對於第三糊料層40中的金屬粒子的粒徑,與前述之觸變性指數沒有特別限定的態樣之第一糊料層20的場合相同。此外,第一糊料層20及第二糊料層30及第三糊料層40合計之全體之銀成分對銅成分之質量比(銀成分/銅成分)最好為0.15以上0.8以下。

(燒結步驟)

於燒結步驟,燒結在前述所製作的層積體110,亦即,燒結具有氮化物陶瓷燒結體基板10、第一糊料層20、以及第二糊料層30的層積體110。藉此,於氮化物陶瓷燒結體基板10上形成氫化鈦層60及金屬層50。又,針對形成第三糊料層40的層積體,燒結條件沒有特別改變之處,所以下,針對層積體110的燒結進行說明(以下的說明,針對該層積體亦可以直接適用)。

於本發明，最好在非氧化性氛圍下，在耐熱性容器內燒結層積體 110。

作為非氧化性氛圍，可以舉出真空下、或者氬氣、氮氣等之非活性氣體，或者氬氣氛圍。此外，亦可為非活性氣體，及氬氣氣體之混合氛圍。這些非氧化性氛圍中，較佳者為真空下，或者採用非活性氣體與氬氣氣體之混合氣體氛圍。在真空下進行燒結的場合，真空度由防止氛圍中的氧或氮等之反應性氣體與鈦反應之目的來看以儘可能高為較佳，較佳者為 1.33×10^{-1} Pa 以下，更佳者為 1.33×10^{-2} Pa 以下。又，真空度的上限雖沒有特別限制，但是在考慮到工業性生產的話，為 1.33×10^{-4} Pa 以上。

此耐熱性容器，只要是充分耐得住燒結層積體 110 時的溫度之材質所形成者即可，於燒結時的高溫下，也不透過氣體，也不由容器自身產生氣體，且氣密性高者為較佳。具體例示可以適切地使用於此耐熱性容器的材質的話，可以例示氮化鋁、氮化硼、氮化矽等之氮化物燒結體、氧化鋁、氧化鎂、氧化鋯等之氧化物燒結體、耐熱鎳鉻鐵合金 (Incoloy)、哈斯特洛依合金 (Hastelloy) 等耐熱合金類，以及石英玻璃等。其中，由確保燒結時之容器內的均熱性的觀點，以熱傳導性優異的氮化物燒結體為佳。

此耐熱性容器，應該可以發揮隔開燒結步驟之層積體 110 附近的氛圍與其他燒結爐內的氛圍，抑制糊料中的黏結劑分解 / 飛散而在附著於爐壁等的分解物或其他污染源

，伴隨著燒結爐內的溫度上升而再飛散而與第一糊料層 20 中的鈦成分反應的功能。因此，此耐熱性容器，以可以使燒結步驟之層積體 110 附近的氛圍與其他燒結爐內的氛圍遮斷的方式使用具有蓋的構造者為佳。此外，耐熱性容器，以可為完全密閉狀態者為佳，具有使第一糊料層 20、第二糊料層 30、及第三糊料層 40 中的黏結劑熱分解而產生的氣體往容器外放出的程度的間隙者亦可。

此外，耐熱性容器的形狀，以在燒結爐內，沒有耐熱性容器內的溫度分布之大小為佳。由此，耐熱性容器也以熱傳導性優異的氮化物燒結體所構成的容器為較佳。

於本發明，藉由不含氫化鈦粉的第二糊料層 30（隨著場合不同，亦有第三糊料層 40）的存在，防止第一糊料層 20 中之鈦往金屬層 50 的表面移動。此處，在非氧化性氛圍下，在耐熱性容器內燒結層積體 110，更有效地防止第一糊料層 20 中之鈦移動往金屬層 50 的表面。藉此，在非氧化性氛圍下，耐熱性容器內之燒結的場合，以下說明的氮化鈦層 60 充分地形成，金屬層 50 之密接性變得良好，同時金屬層 50 表面之鈦濃度被抑制，金屬層 50 表面之電鍍性變得良好，金屬層 50 表面之弧坑減低等本發明之效果可以更顯著地發揮。

燒結，可以在銅的融點（ 1083°C ）以下的溫度實施。但是，為了形成高精度的精密配線圖案，以在 800°C 以上 950°C 以下之溫度實施為較佳。又，在該燒結溫度範圍中提高燒結溫度的話，可得金屬層 50 中的空孔更為減少的效

果。此外，燒結時間，只要因應於配線圖案、膜厚等而適當決定即可，通常，在前述溫度範圍保持數十秒以上1小時以下的話，就可以沒有問題地進行燒結。

(氮化鈦層60)

氮化鈦層60，係藉由第一糊料層20中之鈦成分，與氮化物陶瓷燒結體基板10中的氮成分反應，在氮化物陶瓷燒結體基板10與金屬層50之界面被形成。鈦與氮化物陶瓷燒結體之反應係以極高的速度進行，確認了反應生成物對基板的潤濕性佳。因而，應該是藉由該氮化鈦層被形成，使得金屬層50之密接性變得堅固。

氮化鈦層60，除了氮化鈦以外，包含銅、銀、陶瓷成分等亦可，以氮化鈦層全體之質量為基準(100質量%)，氮化鈦包含50質量%以上為佳，較佳為包含70質量%以上。氮化鈦層60的厚度沒有特別限定，氮由使金屬化層的密接性為良好的觀點來看，下限為0.05 μm 以上，較佳為0.10 μm 以上，更佳為0.20 μm 以上，上限沒有特別限定，但在實際的製造上，通常為3.0 μm 以下，較佳為2.0 μm 以下。又，此氮化鈦層60的厚度，可以藉電子顯微鏡觀察金屬化基板100的剖面而確認。

(金屬層50)

藉由在氮化物陶瓷燒結體基板10上層積第一糊料層20，進而於該第一糊料層20上層積第二糊料層30(隨場合不

同，亦層積第三糊料層40)，燒結所得到的第二層積體110，而在氮化鈦層60上形成金屬層50。

金屬層50，以對銅100質量份，含銀15質量份以上80質量份以下，較佳為20質量份以上60質量份以下，含鈦5質量份以下，較佳為3質量份以下而被構成者是被期待的。

又，前述之金屬層50的構成成分的質量比，係根據分析製造的金屬化基板100而算出之值。具體而言，針對燒結後所得到的金屬化基板100施以根據酸等的蝕刻，僅使金屬層50（除了氮化鈦層的部分）溶解，可以藉由分析所得到的溶液而決定前述質量比。

金屬層50中的含銀量太少的話，金屬層50的電阻有變高的傾向，相反地含銀量太高的話，有材料價格變高，此外有燒結中容易引起金屬層的變形的傾向。又，後者之傾向因該是金屬層50的融點變低所致。又，於前述範圍內，使銀的含量增多，有減少金屬層50中的空孔的效果，以及減低金屬層50的電阻值的效果。

鈦不僅提高金屬層50的電阻，根據本案發明人等的檢討，還觀測到藉由偏析於表面的鈦成分（本案發明人等推測此鈦成分是氧化鈦），導致金屬層50的表面變色，或電鍍性的降低。因此，鈦（氮化鈦）以全部在氮化鈦形成反應被消費，不殘存於燒結後的金屬層50中為較佳。但是，即使採用本發明之方法，也不容易使金屬層50中的鈦量對銅100質量份成為不滿0.5質量份。此外，要使鈦量為未滿

0.2質量份是更為困難的。然而，使鈦含量為5質量份以下的話，變色或電鍍性降低等前述不良影響可以抑制到實用上可以容許的範圍內。進而，使鈦量為3質量份以下的話，在實用上不會特別出現問題。

如前所述，為了防止金屬層的表面變色，使電鍍性良好，使金屬層50的表層部的鈦濃度降低是很重要的。鈦成分，藉由燒結氛圍中微量存在的氧等的影響，會有在燒結中容易擴散移動至金屬層表面的性質。在本發明之方法，僅第一糊料層含有鈦成分，所以可抑制此鈦成分的擴散移動。特別是藉由在非氧化性氛圍下，在耐熱性容器內進行燒結，可以更有效果地減低金屬層50表面的鈦濃度。

這樣的效果，可以藉由測定金屬層50的表層部之鈦濃度而來評估。亦即，可以藉由以適於表層部的組成分析之能量分散型X線分析法使電子線之加速電壓為10kV來進行測定時之銅及銀的質量濃度之和（A）與鈦之質量濃度（B）之比（ B/A ）而進行評估。

根據本案發明人等的檢討，前述比值（ B/A ）超過0.2的場合，確認了有金屬層50的表面變色，電鍍層與金屬化層之密接性降低的傾向。相對於此，根據本發明之方法，前述比值（ B/A ）可以成為0.01以上0.2以下，較佳者為0.02以上0.15以下。

即使是藉由從前的方法所得到的金屬化基板，要藉由蝕刻、研磨等來處理變色的金屬層表面，使金屬層表面之 B/A 值調整為本案之較佳的範圍內也不是不可能的事。

然而，在這樣的基板，氮化鈦層未被充分形成，所以金屬層之密接強度仍為不充分。

對此，藉由以蝕刻或研磨來處理以本發明的方法（燒結後所得到的）金屬化基板100之金屬層50的表面，可以使金屬層對基板之密接性維持於很高之特徵，還進而提高表面電鍍性。

金屬層50的厚度，由使配線圖案的導電性為良好，進而容易形成精密配線圖案的觀點來看較佳者為 $3\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下，更佳者為 $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。

（金屬化的基板100之密接強度及導電性）

本發明之金屬化基板100，如前所述，在氮化物陶瓷燒結體基板10與金屬層50之間，具備有氮化鈦層60，所以考慮到金屬層50的密接強度變高，可以使較佳者為以 2mm （意味著1邊為 2mm 之正方形的意思，面積為 4mm^2 ）之金屬層圖案來評價時之密接強度成為 50N 以上，更佳者為成為 80N 以上，進而又更佳者為成為 90N 以上的密接強度之金屬化基板100。

又，配線圖案之接合強度，係使用42合金製釘頭栓（nail head pin）先端部直徑為 $\phi 1.1\text{mm}$ ，且使先端部表面施以鎳電鍍者，於金屬化基板100的金屬層50表面施以鎳／金電鍍，於此電鍍膜使釘頭栓以鉛-錫焊錫垂直地焊接，使此釘頭栓以 $10\text{mm}/\text{min}$ 的速度垂直拉伸，以釘頭栓剝落時的強度為接合強度。

此外，本發明之金屬化基板100，藉由使金屬層50之鈦含量為特定量以下，含有特定量的銀成分，此外，減少金屬層50中的空孔，而可以提高導電性，以四端子法測定之電阻率為 $7.5 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 以下，較佳者可以為 $7.0 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$ 以下。

[實施例]

< 實施例 1 >

(糊料組成物 1 之製作)

藉由將平均粒徑 $0.3 \mu m$ 之銅粉末15質量份，平均粒徑為 $2 \mu m$ 之銅粉末82質量份及平均粒徑為 $5 \mu m$ 的氫化鈦粉末3質量份，與把聚甲基丙烯酸烷基酯 (polyalkyl methacrylates) 溶解進松油醇 (Terpeneol) 之媒介物 (vehicle) 用乳鉢預備混合之後，使用3根輥磨進行分散處理，而製作糊料組成物1。

(糊料組成物 2 之製作)

藉由將平均粒徑 $6 \mu m$ 之銀-銅合金粉末 (BAg-8、組成：銀72wt%-銅28wt%)，與把聚甲基丙烯酸烷基酯 (polyalkyl methacrylates) 溶解進松油醇 (Terpeneol) 之媒介物 (vehicle) 用乳鉢預備混合之後，使用3根輥磨進行分散處理，而製作糊料組成物2。

(金屬化基板之製造)

將製作的前述糊料組成物 1 以網版印刷法印刷在厚度 0.64mm 的氮化鋁燒結體基板（TOKUYAMA 公司製造，商品名 SH-30）上，以 100℃ 乾燥 10 分鐘而形成第一糊料層（第一糊料層的厚度為 15 μm ）。此時，由第一糊料層形成前後的基板的質量變化，算出被形成於基板上的第一糊料層的質量。接著，將前述糊料組成物 2 以網版印刷法印刷在第一糊料層上重疊印刷，以 100℃ 乾燥 10 分鐘而形成第二糊料層（第二糊料層的厚度為 10 μm ）。此時，由第二糊料層形成前後的基板的質量變化，算出被形成於基板上的第二糊料層的質量。除掉作為黏結劑使用的聚甲基丙烯酸烷基酯之質量的第一糊料層與第二糊料層之質量比（僅金屬成分之質量比：第二糊料層 / 第一糊料層）為 0.68。由此第一糊料層與第二糊料層之質量比，算出以第一糊料層與第二糊料層合併之銅粉與合金粉末地合計量為 100 質量份時之氫化鈦粉的量，得到 1.8 質量份。此外，合併第一糊料層與第二糊料層之銀成分與銅成分之質量比為 0.42（銀成分 / 銅成分）。

其次，在真空中（真空度 $4 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 8 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ），藉由以 850℃ 燒結 30 分鐘，而得金屬化基板。此時，在氮化鋁製的調節器（setter）內（密閉容器內）收容基板的狀態下進行基板的燒結。所得到的金屬化基板的金屬化表面的色調為暗橙色。金屬化層（金屬層）的厚度為 20 μm 。將以上之糊料組成物 1 及糊料組成物 2 之組成顯示於表 1，前述第一糊料層與第二糊料層之質量比（僅金屬成分之質

量比)、各糊料層的厚度, 氫化鈦粉之量、銀成分與銅成分之之量比、金屬化基板之燒結溫度、及燒結時間顯示於表2。所得到的金屬化基板, 進行以下的分析、評估。結果顯示於表2、表3。

< 實施例 2 ~ 3 >

於實施例1, 除了使糊料的原料組成爲表1所示的組成以外, 與實施例1同樣進行而製作金屬化基板, 進行以下的分析/評估。結果顯示於表2及表3。

< 實施例 4 : 圖 2 (a) 之態樣 >

(糊料組成物 1、2之製作)

於實施例1, 除了使糊料的原料組成爲表1所示的組成以外, 與實施例1同樣進行而製作糊料組成物1、糊料組成物2。

(糊料組成物 3之製作)

藉由將平均粒徑 $0.3\mu\text{m}$ 之銅粉末20質量份, 平均粒徑爲 $2\mu\text{m}$ 之銅粉末80質量份, 與把聚甲基丙烯酸烷基酯 (polyalkyl methacrylates) 溶解進松油醇 (Terpeneol) 之媒介物 (vehicle) 用乳鉢預備混合之後, 使用3根輥磨進行分散處理, 而製作糊料組成物3。

(金屬化基板之製造)

將製作的前述糊料組成物 1 以網版印刷法印刷在厚度 0.64mm 的氮化鋁燒結體基板（TOKUYAMA 公司製造，商品名 SH-30）上，以 100℃ 乾燥 10 分鐘而形成第一糊料層（第一糊料層的厚度為 14 μm ）。此時，由第一糊料層形成前後的基板的質量變化，算出被形成於基板上的第一糊料層的質量。接著，將前述糊料組成物 3 以網版印刷法印刷在第一糊料層上重疊印刷，以 100℃ 乾燥 10 分鐘而形成第三糊料層（第三糊料層的厚度為 11 μm ）。此時，由第三糊料層形成前後的基板的質量變化，算出被形成於基板上的第三糊料層的質量。接著，以網版印刷法將前述糊料組成物 2 在第三糊料層上重疊印刷，以 100℃ 乾燥 10 分鐘。再度重疊糊料組成物 2 進行印刷／乾燥，形成第二糊料層（第二糊料層的厚度為 21 μm ）。此時，由第二糊料層形成前後的基板的質量變化，算出被形成於基板上的第二糊料層的質量。除掉作為黏結劑使用的聚甲基丙烯酸烷基酯之質量的第一糊料層與第二糊料層之質量比（僅金屬成分之質量比：第二糊料層／第一糊料層）為 1.7。此外，除掉作為黏結劑使用的聚甲基丙烯酸烷基酯之質量的第一糊料層與第三糊料層之質量比（僅金屬成分之質量比：第三糊料層／第一糊料層）為 0.92。由此第一糊料層與第二糊料層之質量比（僅金屬成分之質量比），及第一糊料層與第三糊料層之質量比（僅金屬成分之質量比），算出合併所有糊料層之銅粉與合金粉末地合計量為 100 質量份時之氫化鈦粉的量，得到 2.3 質量份。此外，合併所有糊料層之

銀成分與銅成分之質量比為0.53（銀成分／銅成分）。以下，與實施例1同樣燒結，而得金屬化基板。所得到的金屬化基板，進行以下的分析、評估。

< 實施例5：圖2（b）之態樣 >

（金屬化基板之製造）

將實施例4所製作的前述糊料組成物1以網版印刷法印刷在厚度0.64mm的氮化鋁燒結體基板（TOKUYAMA公司製造，商品名SH-30）上，以100℃乾燥10分鐘而形成第一糊料層（第一糊料層的厚度為14 μm ）。此時，由第一糊料層形成前後的基板的質量變化，算出被形成於基板上的第一糊料層的質量。接著，以網版印刷法將實施例4所製作的糊料組成物2在第一糊料層上重疊印刷，以100℃乾燥10分鐘。再度重疊糊料組成物2進行印刷／乾燥，形成第二糊料層（第二糊料層的厚度為21 μm ）。此時，由第二糊料層形成前後的基板的質量變化，算出被形成於基板上的第二糊料層的質量。接著，將實施例4所製作的糊料組成物3以網版印刷法印刷在第二糊料層上重疊印刷，以100℃乾燥10分鐘而形成第三糊料層（第三糊料層的厚度為11 μm ）。此時，由第三糊料層形成前後的基板的質量變化，算出被形成於基板上的第三糊料層的質量。除掉作為黏結劑使用的聚甲基丙烯酸烷基酯之質量的第一糊料層與第二糊料層之質量比（僅金屬成分之質量比：第二糊料層／第一糊料層）為1.7。此外，除掉作為黏結劑使用的聚

甲基丙烯酸烷基酯之質量的第一糊料層與第三糊料層之質量比（僅金屬成分之質量比：第三糊料層／第一糊料層）為0.90。由此第一糊料層與第二糊料層之質量比（僅金屬成分之質量比），及第一糊料層與第三糊料層之質量比（僅金屬成分之質量比），算出合併所有糊料層之銅粉與合金粉末地合計量為100質量份時之氫化鈦粉的量，得到2.3質量份。此外，合併所有糊料層之銀成分與銅成分之質量比為0.53（銀成分／銅成分）。以下，與實施例1同樣燒結，而得金屬化基板。所得到的金屬化基板，進行以下的分析、評估。

< 比較例1~4 >

於實施例1，除了使糊料的原料組成爲表1所示的組成以外，與實施例1同樣進行而製作金屬化基板，進行以下的分析／評估。但是，在比較例1、3及4，不形成第二糊料層。結果顯示於表2及表3。

< 金屬化層（金屬層）之分析 >

（金屬層之組成分析）

將金屬化基板浸漬於50%硝酸水溶液中，溶解金屬層，所得到的溶液及黑色沉澱物全部回收。此時，於除去金屬層的基板，殘存黃金色的氮化鈦層。對回收的溶液進而加入氫氟酸及過氧化氫，使黑色沉澱物完全溶解後，藉由誘導結合電漿（ICP）發光分析進行溶液中的銅、銀、鈦

成分的定量。所得到的分析結果顯示於表 2（相對於每 100 質量份之銅的含量）。

（金屬層表面之鈦量的分析）

已具備能量分散型 X 線分析裝置（Oxford Instruments 公司製造之 INCA Energy 350）之掃描型電子顯微鏡（日立高科技公司製造之 S-3400N）對金屬層表面進行分析。分析時之電子加速電壓為 10kV，由檢測到的元素的質量濃度算出鈦的質量濃度（B）對銅及銀的質量濃度和（A）之比（B/A）。結果顯示於表 2。

（有無形成氮化鈦層之確認）

將金屬化基板包埋於樹脂進行研磨，製作金屬化基板剖面的觀察試樣。以前述掃描型電子顯微鏡觀察所得到的觀察試樣，確認基板與金屬化層之界面的氮化鈦層的厚度。結果顯示於表 3。

< 金屬化基板之評估 >

（金屬層內的空孔量的評估）

以前述掃描型電子顯微鏡（觀察倍率為 2000 倍，金屬層的面積為 $4 \times 10^{-3} \text{mm}^2$ 之範圍進行評估）觀察在前述所得到的金屬化基板剖面之觀察試樣，評估金屬層中的空孔的量。金屬層剖面之中，空孔所占面積的比例不滿 1% 的場合為「○」，1% 以上未滿 5% 為「△」，5% 以上為「x」

。結果顯示於表 3。

（金屬層表面之弧坑的評估）

以雷射掃描顯微鏡觀察金屬化基板的金屬層表面，評估金屬層表面之弧坑狀缺陷（以下簡稱弧坑）的發生頻率。把內部包含弧坑之最小圓的直徑定義為弧坑的大小，測量其大小與發生數目。弧坑的大小為 $10\mu\text{m}$ 以上者之數目，於每 1mm^2 不滿 5 個為「○」，5 個以上未滿 20 個為「△」，20 個以上以上為「×」。結果顯示於表 3。

（金屬層端部的突出量的評估）

以印刷／乾燥後的糊料層圖案與基板之邊界位置為基準時，燒結後由金屬層端部突出的金屬化成分之突出量以以下的基準進行評估。突出量未滿 $15\mu\text{m}$ 判定為「○」， $15\mu\text{m}$ 以上未滿 $50\mu\text{m}$ 為「△」， $50\mu\text{m}$ 以上為「×」。結果顯示於表 3。

（金屬化的體積電阻率的評估）

形成於金屬化基板的金屬層圖案的體積電阻率藉由 4 端子法來測定。

結果顯示於表 3。

（接合強度的評估）

對所得到的金屬化基板施以約 $2.5\mu\text{m}$ 的鎳的無電解電

鍍，接著施以約 $0.4\mu\text{m}$ 的金的無電解電鍍後，進行金屬層的接合試驗。於 2mm 正方的金屬層圖案上以先端部直徑為 $\phi 1.1\text{mm}$ ，且使先端部表面施以鎳電鍍的42合金製釘頭栓（nail head pin）以與基板成爲垂直的方式以鉛-錫焊錫進行焊接，使栓以 $10\text{mm}/\text{min}$ 的速度垂直拉伸，記錄由基板斷開時的荷重。實施5次相同的試驗算出荷重的平均值。結果顯示於表3。此外，還確認了斷開時的破壞模式。結果顯示於表3。

(表1)

	糊料組成物1(質量份)						糊料組成物2(質量份)				糊料組成物3(質量份)	
	Cu 0.3μ m	Cu 2μ m	Ag 0.6μ m	Ag-Cu 6μ m	TiH ₂ 5μ m		Cu 0.3μ m	Cu 2μ m	Ag 0.6μ m	Ag-Cu 6μ m	Cu 0.3μ m	Cu 2μ m
實施例 1	15	82	-	-	3		-	-	-	100		
實施例 2	15	80	-	-	5		-	-	-	100		
實施例 3	11	57	27	-	5		40	-	-	60		
實施例 4	18	74	-	-	8		-	-	-	100	20	80
實施例 5	18	74	-	-	8		-	-	-	100	20	80
比較例 1	15	80	-	-	5							
比較例 2	20	80	-	-	-		-	-	-	100		
比較例 3	15	40	-	40	5							
比較例 4	-	-	-	90	10							

(表2)

	糊料層之厚度 (μm)	質量比 (第二糊料 層/第一糊 料層)	質量比 (第三糊料 層/第一糊 料層)	對鋼成分及銀 成分100質 量份之氯化鈦 粉之量 (質量份)	質量比 (銀成分/ 銅成分)	燒成條件			金屬層之每100 質量份Cu之含量 (質量份)		金屬層表層 部之鈦濃度 (B/A)
						溫度 ($^{\circ}C$)	時間 (min)	氛圍	Ag	Ti	
實施例 1	第一糊料層:15	0.68	/	1.8	0.42	真空	30	850	41	0.7	0.08
	第二糊料層:10										
實施例 2	第一糊料層:15	0.72	/	3	0.45	真空	30	850	43	1.2	0.09
	第二糊料層:10										
實施例 3	第一糊料層:14	0.99	/	2.6	0.56	真空	30	850	55	1.1	0.06
	第二糊料層:12										
實施例 4	第一糊料層:14	1.7	0.92	2.3	0.53	真空	30	850	53	0.9	0.12
	第三糊料層:11										
實施例 5	第一糊料層:14	1.7	0.9	2.3	0.53	真空	30	850	52	0.9	0.1
	第三糊料層:21										
比較例 1	第一糊料層:15	/	/	5.3	0	真空	30	850	0	5	0.14
	第二糊料層:15										
比較例 2	第一糊料層:15	0.71	/	0	0.43	真空	30	850	42	0	0
	第二糊料層:11										
比較例 3	第一糊料層:15	/	/	5.3	0.44	真空	30	850	42	1.3	0.1
	第二糊料層:15										
比較例 4	第一糊料層:15	/	/	11.1	2.57	真空	30	850	259	18	0.11

(表3)

	TiN層之厚度 (μm)	金屬層內之空孔	弧坑之有無	由圖案之突出	體積電阻率 ($\text{W}\cdot\text{m}$)	接合強度 (N)	破壞模式
實施例 1	0.4	○	○	○	3.2×10^{-8}	112	栓破斷或 焊錫內破斷
實施例 2	0.6	○	○	○	4.3×10^{-8}	114	栓破斷或 焊錫內破斷
實施例 3	0.5	○	○	○	3.7×10^{-8}	110	栓破斷或 焊錫內破斷
實施例 4	0.4	○	○	○	4.1×10^{-8}	111	栓破斷或 焊錫內破斷
實施例 5	0.4	○	○	○	4.0×10^{-8}	108	栓破斷或 焊錫內破斷
比較例 1	0	×	○	○	2.5×10^{-7}		基板/金屬層 間剝離
比較例 2	0	○	○	○	2.6×10^{-8}		基板/金屬層 間剝離
比較例 3	0.7	×	×	○	6.6×10^{-8}	106	栓破斷或 焊錫內破斷
比較例 4	0.9	○	○	×	9.1×10^{-8}	113	栓破斷或 焊錫內破斷

在比較例1之製造方法，於糊料組成物中不含銀成分，於燒結時不產生液相，所以燒結變得不充分也幾乎未辨認到氮化鈦層的形成。因此，金屬化基板之接合強度極小，於金屬化基板施以鎳之無電解電鍍時，於電鍍之前處理步驟金屬化層會剝離，所以無法進行接合強度的試驗。在比較例2之製造方法，於糊料組成物中不含氮化鈦粉，所以於所得到的金屬化基板未辨認到氮化鈦層的形成。因此，金屬化基板之接合強度極小，於金屬化基板施以鎳之無電解電鍍時，於電鍍之前處理步驟金屬化層會剝離，所以無法進行接合強度的試驗。在比較例3之製造方法，不把包含銀-銅合金粉末的第二糊料層形成於第一糊料層上，而替代地把銀-銅合金粉末添加於第一糊料層，所以燒結時銀-銅合金粉末不會埋填在融溶時產生的多數空隙而殘存於金屬層中。因此，金屬層表面會見到弧坑，於金屬層內可見空孔。在比較例4之製造方法，作為糊料組成物使用銀-銅合金粉末者，所得到的金屬化基板之金屬層中的銀含量變成非常多。因此，金屬化圖案之突出非常地多。

< 實施例 6 >

(糊料組成物 1 之製作)

將平均粒徑 $0.3\mu\text{m}$ 之銅粉末 40.7 質量份，平均粒徑為 $2\mu\text{m}$ 之銅粉末 59.3 質量份及平均粒徑為 $0.6\mu\text{m}$ 的銀粉末 40.7 質量份及平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 的氮化鈦粉末 7.4 質量份，加入把丙烯酸樹脂 (polyalkyl methacrylates) 1.2 質量份、乙基

纖維素（等級 7cps）1.9 質量份及分散劑 0.3 質量份溶解進松油醇（Terpineol）之媒介物（vehicle），使用乳鉢預備混合之後，使用 3 根輥磨進行分散處理，而製作糊料組成物 1。對於所得到的糊料組成物 1，使用螺旋方式黏度計（MALCOM 公司製造，PCU-2-1），藉由 JISZ3284 附屬書 6 的方法，測定改變轉子的旋轉數時之在 25℃ 下的黏度（Pa·s），算出觸變性指數（TI）。結果顯示於表 4。

（糊料組成物 2 之製作）

將平均粒徑 6 μm 之銀-銅合金粉末（BAg-8、組成：銀 72wt%-銅 28wt%）50 質量份，平均粒徑為 0.3 μm 之銅粉末 35 質量份及平均粒徑為 2 μm 的銅粉末 15 質量份加入把聚甲基丙烯酸烷基酯（polyalkyl methacrylates）4 質量份及分散劑 0.2 質量份溶解進松油醇（Terpineol）之媒介物（vehicle），使用乳鉢預備混合之後，使用 3 根輥磨進行分散處理，而製作糊料組成物 2。

（金屬化基板之製造）

於厚度 0.64mm 之氮化鋁燒結體基板（TOKUYAMA 公司製造，商品名 SH-30）上把用在前述製作的糊料組成物 1 使用具有線寬幅 80 μm ，長度 320 μm 的十字形之圖案的網版（325 網目，乳劑厚 7 μm ）進行網版印刷，在 100℃ 乾燥 10 分鐘而形成第一糊料層。接著，把用在前述製作的糊料組成物 2 使用具有線寬幅 40 μm ，長度 280 μm 的十字形之圖案

的網版（325網目，乳劑厚 $7\mu\text{m}$ ）於第一糊料層上進行網版印刷，在 100°C 乾燥10分鐘而形成第二糊料層。此時，糊料組成物2由第一糊料上突出而以未被印刷於氮化鋁燒結體基板上的方式，以使第一糊料層的十字圖案的中心與第二糊料層的十字圖案的中心重疊的方式進行位置對準而印刷。其次，在真空中（真空度 $4\times 10^{-3}\text{Pa}\sim 8\times 10^{-3}\text{Pa}$ ），藉由以 850°C 燒結30分鐘，而得金屬化基板。與此另外，使用具有10mm四角之正方形圖案的網版（325網目，乳劑厚 $7\mu\text{m}$ ），以同樣的方法製作金屬化基板。

（金屬層圖案形狀之評估）

如圖4所示，以雷射顯微鏡觀察被形成十字形的金屬層81的金屬化基板表面，測定連結十字形81的對向的凹角的頂點之線段的距離83。又，頂點不明確的場合，為距離最短的線段。求取測定而得的距離83與屏蔽遮罩之連結十字形82的對向的凹角之頂點的線段的距離84之差（ μm ），作為圖案的滲出量。結果顯示於表4。

（金屬層表面之平滑性的評估）

把具有在前述所得的10mm四角之正方形的金屬層圖案之金屬化基板的金屬層表面，使用表面粗糙度計（東京精密公司製造，SURFCOM554A）進行測定，求出算術平均粗糙度（Ra）（ μm ）。結果顯示於表4。

< 實施例 7 ~ 11 >

於實施例 6，除了使糊料組成物 1 的原料組成爲表 4 所示的組成以外，與實施例 6 同樣進行而製作金屬化基板，進行評估。結果顯示於表 4。

(表4)

	糊料組成物1(質量份)							黏度 (25°C, 10rpm)	Ti	圖案滲 出量	Ra
	Cu 0.3 μ m	Cu 2 μ m	Ag 0.6 μ m	TiH ₂ 5 μ m	丙烯酸 樹脂	乙基纖維素	乙基纖維素 / 丙烯酸樹 脂比				
實施例 6	40.7	59.3	40.7	7.4	1.2	1.9	476	0.64	27	0.4	
實施例 7	40.7	59.3	40.7	7.4	4.7	0.4	386	0.68	30	0.5	
實施例 8	40.7	59.3	40.7	7.4	2.4	1.5	83	0.96	24	0.5	
實施例 9	40.7	59.3	40.7	7.4	5.9	0	264	0.24	42	0.4	
實施例 10	100	0	40.7	7.4	5.9	0	205	0.5	34	0.5	
實施例 11	16.3	83.7	40.7	7.4	5.9	0	203	0.11	77	0.4	

在實施例 9~11，平均粒徑為 0.3 μm 的銅粉的添加量越大，觸變性（thixotropy）指數變得越高，伴此，圖案滲出量減少。

在實施例 6~8，因為作為黏結劑添加了乙基纖維素以及丙烯酸，所以與僅配合丙烯酸的實施例 9 相比，即使平均粒徑為 0.3 μm 的銅粉的添加量是相同的，觸變性（thixotropy）指數也變高，伴此，圖案滲出量也變小。此外，算術平均粗糙度（Ra），不受觸變性（thixotropy）指數影響都成為同程度之值，這應該是層積第二糊料層而燒結所致之表面平滑化的作用。

[產業上利用可能性]

藉由本發明之方法製造的金屬化基板 100，因為搭載半導體元件，所以可以適切地使用。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示本發明之金屬化基板的製造方法之概念圖。

圖 2 係顯示本發明之金屬化基板之製造方法（形成第三糊料層の場合）之概念圖。

圖 3（a）係說明作為上層糊料層，使用不是合金粉的金屬粉の場合，藉由燒結形成的金屬化圖案的端部產生浮起の問題之概念圖。（b）係說明作為上層糊料層，使用不是合金粉的金屬粉の場合，藉由燒結形成的金屬化圖案

的有效利用面積變小的問題之概念圖。

圖4係供說明製造金屬層為十字型形狀的圖案之金屬化基板的場合之圖案精度的評估方法之圖。

【主要元件符號說明】

10：氮化物陶瓷燒結體

20：第一糊料層

30：第二糊料層

40：第三糊料層

50：金屬層

60：氮化鈦層

100：金屬化基板

110：第二層積體

72：下層糊料層

74：上層糊料層

76：燒結體

81：金屬化基板之金屬層圖案

82：網版之圖案

83：金屬層圖案之十字型之連結對向的凹角頂點的線段之距離

84：網版遮罩之十字型之連結對向的凹角頂點的線段之距離

X：糊料之溢出

Y：金屬層之浮起

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100106913

※申請日：100年03月02日

※IPC分類：

H01L 23/15
H05K 1/09

一、發明名稱：(中文／英文)

金屬化基板之製造方法

Method for production of metalized substrate

二、中文發明摘要：

本發明提供可以降低金屬化層的電阻值，使導電性為良好，同時使該金屬化層之密接性為良好，接著使金屬化層表面的電鍍性為良好之金屬化基板之製造方法。

其係具備氮化物陶瓷燒結體基板、被形成於燒結體基板上的氮化鈦層、及被形成於氮化鈦層上的包含銅、銀、及鈦的金屬層而構成的金屬化基板之製造方法，於氮化物陶瓷燒結體基板上，層積包含銅粉及氮化鈦粉的第一糊料層而製造第一層積體的步驟、於第一層積體之第一糊料層上，層積包含銀與銅之合金粉的第二糊料層而製造第二層積體之步驟、以及藉由燒結第二層積體，於氮化物陶瓷燒結體基板上形成氮化鈦層及金屬層之步驟。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a method for production of a metalized substrate which can lower electric resistance of a metalized layer, and improve electric conductivity thereof, together with adhesion thereof and plating property of a surface thereof.

The present invention provides a method for production of a metalized substrate having a titanium nitride layer formed on a nitride ceramics sintered substrate and a metal layer containing copper, silver, and titanium formed on the titanium nitride layer, the method including: a step of preparing a first layered body by forming a first paste layer containing copper powder and titanium hydride powder on a nitride ceramics sintered substrate; a step of preparing a second layered body by forming a second paste layer containing silver-copper alloy powder on the first paste layer of the first layered body; and a step of forming a titanium nitride layer and a metal layer on the nitride ceramics sintered substrate by firing the second layered body.

七、申請專利範圍：

1.一種金屬化基板之製造方法，係具備：氮化物陶瓷燒結體基板；被形成於該燒結體基板上的氮化鈦層；及被形成於該氮化鈦層上的包含銅、銀、及鈦的金屬層而構成的金屬化基板之製造方法，其特徵為具備：

於前述氮化物陶瓷燒結體基板上，層積包含銅粉及氮化鈦粉的第一糊料層而製造第一層積體的步驟；

於前述第一層積體之第一糊料層上，層積包含銀與銅之合金粉的第二糊料層而製造第二層積體之步驟；以及

藉由燒結前述第二層積體，於前述氮化物陶瓷燒結體基板上形成前述氮化鈦層及前述金屬層之步驟。

2.如申請專利範圍第1項之金屬化基板之製造方法，其中

前述第一糊料層，進而包含銀粉或銀與銅之合金粉，相對於前述銅粉100質量份，含有前述銀粉，或者前述銀與銅之合金粉1質量份以上80質量份以下。

3.如申請專利範圍第1或2項之金屬化基板之製造方法，其中

前述第二糊料層，進而包含銅粉，相對於前述銀與銅之合金粉100質量份，含有前述銅粉1質量份以上300質量份以下。

4.如申請專利範圍第1至3項之任一項之金屬化基板之製造方法，其中

前述第一糊料層及前述第二糊料層合計之銅成分與銀

成分之合計質量為100質量份時，前述第一糊料層所包含的前述氮化鈦粉為1質量份以上10質量份以下。

5.如申請專利範圍第1至4項之任一項之金屬化基板之製造方法，其中

前述第一糊料層及前述第二糊料層合計之銀成分與銅成分之銀成分對銅成分的質量比之銀成分／銅成分為0.15以上0.8以下。

6.一種金屬化基板之製造方法，係具備氮化物陶瓷燒結體基板、被形成於該燒結體基板上的氮化鈦層、及被形成於該氮化鈦層上的包含銅、銀、及鈦的金屬層而構成的金屬化基板之製造方法，其特徵為：

於該氮化物陶瓷燒結體基板上，層積包含銅粉及氮化鈦粉的第一糊料層而製造第一層積體的步驟；

於前述第一層積體之第一糊料層上，層積包含銀與銅之合金粉的第二糊料層而製造層積體之步驟；

於前述第一糊料層與前述第二糊料層之間，或者第二糊料層上，層積包含銅粉的第三糊料層而製造層積體的步驟；以及

藉由燒結在前述步驟得到的層積體，於前述氮化物陶瓷燒結體基板上形成前述氮化鈦層及前述金屬層之步驟。

7.如申請專利範圍第6項之金屬化基板之製造方法，其中

前述第一糊料層、第二糊料層及前述第三糊料層合計之銅成分與銀成分之合計質量為100質量份時，前述第一

糊料層所包含的前述氫化鈦粉為1質量份以上10質量份以下。

8.如申請專利範圍第1至7項之任一項之金屬化基板之製造方法，其中

燒結前述層積體的步驟，係使前述層積體在非氧化氛圍下，在耐熱性容器內進行燒結的步驟。

9.一種組成物，其特徵為：包含

銅粉100質量份、

平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下的氫化鈦粉1質量份以上10質量份以下，

黏結劑樹脂1質量份以上10質量份以下；

前述銅粉為平均粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上而未滿 $1.0\mu\text{m}$ 的銅粉A，或者是包含30質量份以上未滿100質量份之該銅粉A而其餘為平均粒徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下的銅粉B之混合粉，

觸變性（*thixotropy*）指數為0.2以上1.0以下。

10.如申請專利範圍第9項之組成物，其中

作為前述黏結劑樹脂，含有乙基纖維素樹脂0.2質量份以上3.0質量份以下，丙烯酸樹脂0.5質量份以上8.0質量份以下。

圖 1

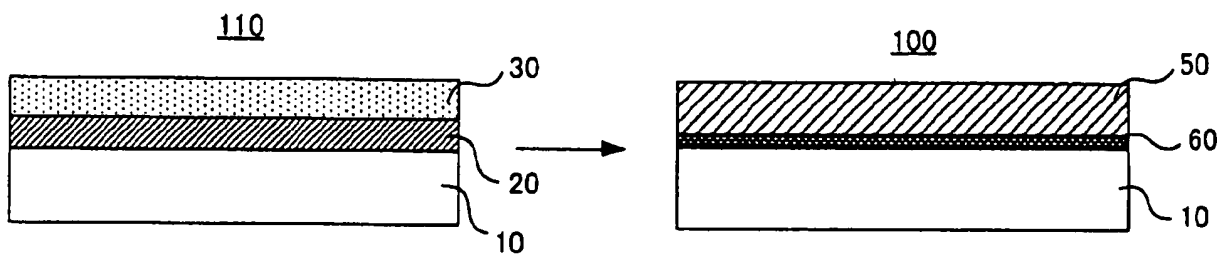


圖 2

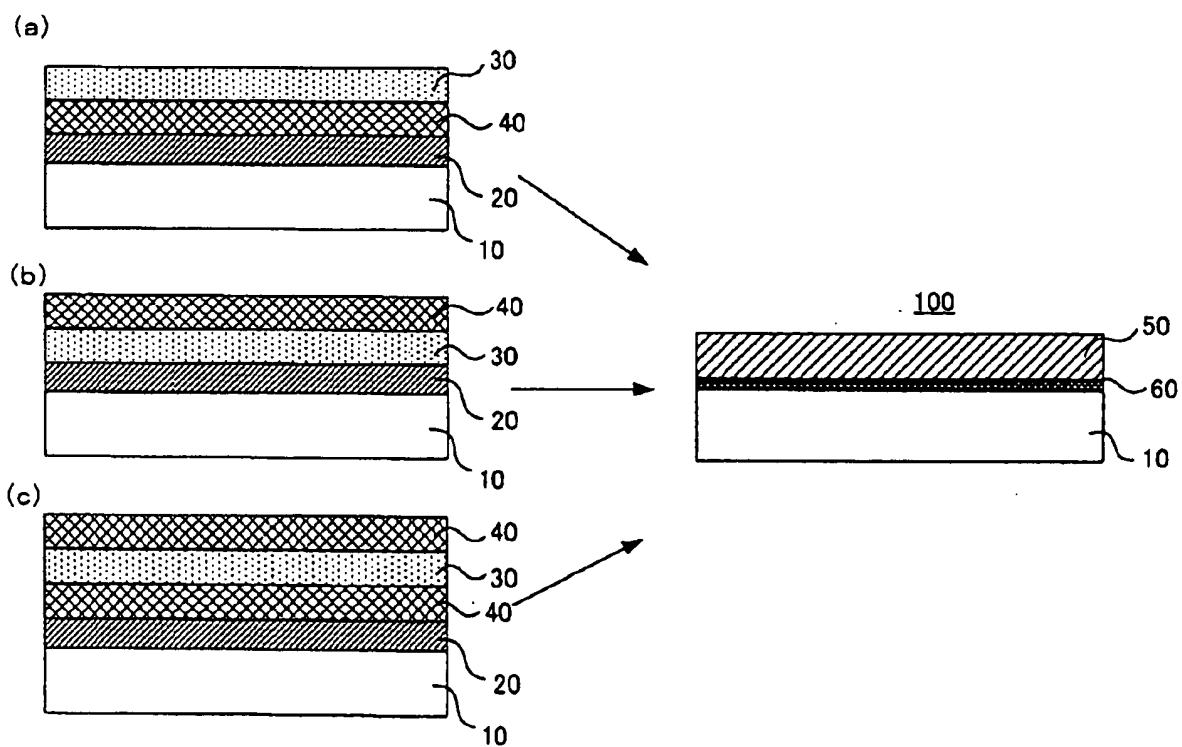


圖 3

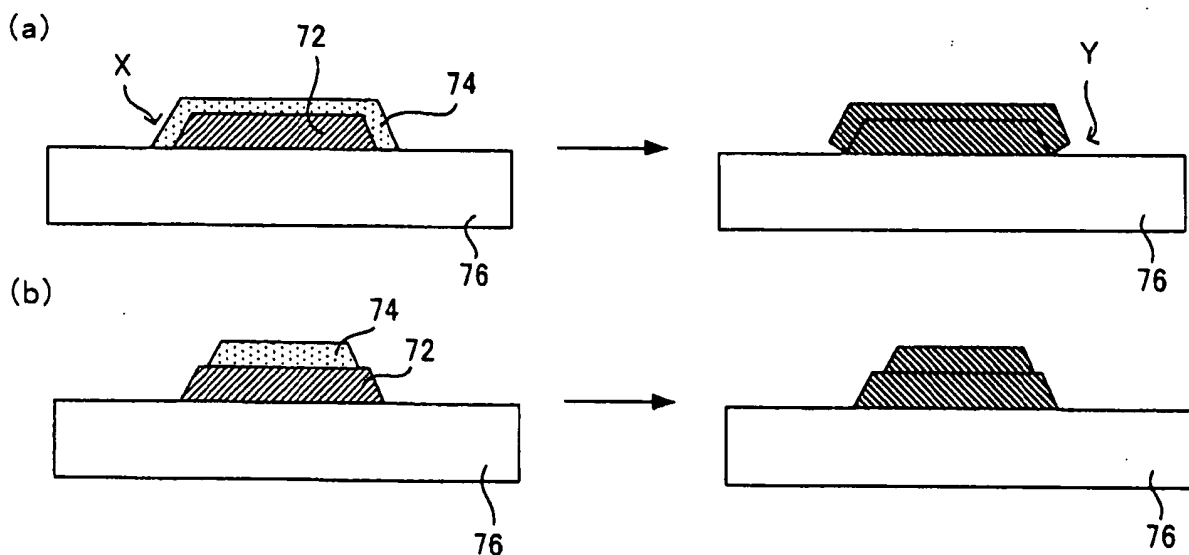
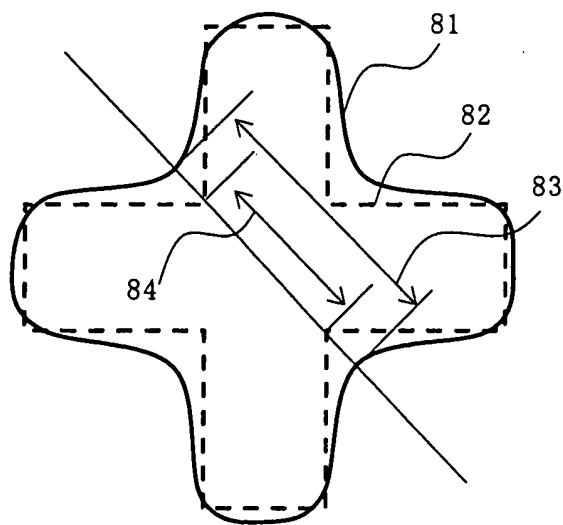


圖4



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

10：氮化物陶瓷燒結體

20：第一糊料層

30：第二糊料層

50：金屬層

60：氮化鈦層

100：金屬化基板

110：第二層積體

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無