

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年9月20日 (20.09.2001)

PCT

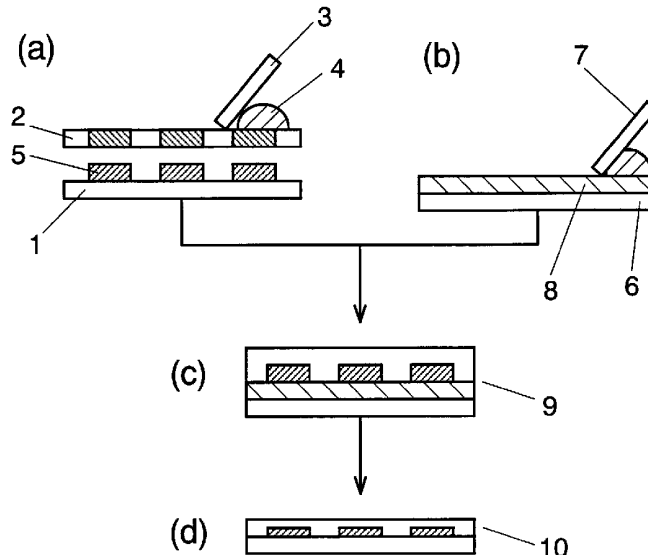
(10) 国際公開番号
WO 01/69991 A1

- (51) 国際特許分類: H05K 3/46, 1/09 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 葉山雅昭 (HAYAMA, Masaaki) [JP/JP]; 〒631-0817 奈良県奈良市西大寺北町1-6-13-904 Nara (JP). 三浦和裕 (MIURA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒535-0031 大阪府大阪市旭区高殿4-19-26-314 Osaka (JP). 橋本 晃 (HASHIMOTO, Akira) [JP/JP]; 〒611-0003 京都府宇治市平尾台4-3-9 Kyoto (JP). 安保武雄 (YASUHO, Takeo) [JP/JP]; 〒572-0051 大阪府寝屋川市高柳5-48-12 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02044
- (22) 国際出願日: 2001年3月15日 (15.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-071810 2000年3月15日 (15.03.2000) JP
特願2000-073812 2000年3月16日 (16.03.2000) JP
特願2000-073813 2000年3月16日 (16.03.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 岩橋文雄, 外(IWAHASHI, Fumio et al.); 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING MULTILAYER CERAMIC SUBSTRATE, AND CONDUCTOR PASTE

(54) 発明の名称: セラミック多層基板の製造方法およびそれに用いられる導体ペースト



(57) Abstract: A method of manufacturing a multilayer ceramic substrate sintered at low temperature includes the steps of forming a wiring layer by printing a green sheet (1) with conductor paste (4), bonding green sheets (6) with a wiring layer in one or both sides to form a laminate, and sintering the laminate. In the sintering step, the adhesive layers (8) used for bonding or the binder resin in the green sheets are first burned, followed by sintering the glass ceramic in the green sheets. Simultaneously with or after the beginning of the sintering of glass ceramic, the conductor particles in the conductor paste begins sintering. The method provides a wiring substrate with high accuracy without pattern deformation, and a low-temperature sintered multilayer ceramic wiring substrate, which has electrodes of a dense film structure without causing cracks in the glass ceramic part around the electrodes.

[続葉有]



WO 01/69991 A1



— 補正書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、未焼成のグリーンシート(1)に導体ペースト(4)を印刷して配線層を形成する工程と、セラミック基板(6)の片面または両面に、配線層が形成された未焼成グリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、積層体を焼成する工程とを有する低温焼成セラミック多層基板の製造方法とそれに使用するペーストを提供する。焼成工程において、積層に使用する接着層(8)、またはグリーンシート中のバインダ樹脂の燃焼後に、グリーンシート中のガラスセラミックの焼結を開始させ、ガラスセラミックの焼結開始と同時または、開始後に導体ペースト中の導体粒子の焼結を開始させることを特徴とする。本発明の製造方法により、パターン変形の無い精度の良い配線基板ができ、電極周辺のガラスセラミック部のクラックが発生する事がなく、かつ電極が緻密な膜構造の低温焼成セラミック多層配線基板が得られる。

明 細 書

セラミック多層基板の製造方法およびそれに用いられる導体ペースト

5 技術分野

本発明は、半導体LSIなどを搭載し、かつそれらを相互配線するセラミック多層基板の製造方法およびそれに用いられる導体ペーストに関するものである。

背景技術

- 10 近年、半導体LSI、チップ部品等は小型、軽量化が進んでおり、これらを実装する配線基板も小型、軽量化が望まれている。このような要求に対して、高密度配線が得られ、なお薄膜化が可能なセラミック多層基板は、今日のエレクトロニクス業界において重要視されている。

- 15 セラミック多層基板の製造方法は大きく分けて2種類に分類できる。その一つはセラミック基板上に印刷法によって、絶縁層と導体層とを交互に積層する印刷法であり、他の一つは、複数のグリーンシートを積層して焼成する積層法である。

- ここで、印刷多層法においては、印刷に際して、糸くず等の異物の混入で配線層間にショートが発生してしまうという問題点がある。解決策として、絶縁ペーストの印刷を繰り返して絶縁層の厚みを厚くする方法が取られているが、作業が
20 煩雑になる上、印刷と乾燥を繰り返すと異物の混入する機会が多くなるので、解決策としては完全ではなかった。

また、別の解決策として一度の印刷で厚い膜厚を得るためにメタルマスクや低メッシュスクリーンマスクを用いる方法もあるが、印刷膜の膜厚むらが生じ易く、また高密度配線ができないという課題も有していた。

- 25 一方、積層法においては、セラミック多層基板は焼成時に焼結に伴う収縮が生

じる。焼結に伴う収縮は、使用する基板材料、グリーンシート組成、粉体ロットなどにより異なる。この収縮により多層基板の作製においていくつかの問題が生じている。

まず第1に、グリーンシート積層体の内層配線の焼成を行なってから最上層配線5の形成を行なう為、基板材料の平面方向の収縮が大きいと、最上層配線パターンと内層電極との接続が行えない。その結果、収縮誤差を予め許容するように最上層電極部に必要以上の大きい面積のランドを形成しなければならず、高密度の配線を必要とする回路には使用が難しい。そのため、収縮にあわせて最上層配線用のスクリーン版を多数用意しておき、基板の収縮率に応じて使用する方法が取10られることもある。この方法ではスクリーン版を数多く用意しなければならず不経済である。

最上層配線の焼成を内層と同時に行なえば大きなランドを必要としないが、この同時焼成法によっても基板そのものの収縮はそのまま存在する。この結果、セラミック多層基板へ部品を搭載する時のクリーム半田印刷において、必要な部分15にクリーム半田が印刷できない場合が起こる。また部品を実装する時においても所定の部品位置とズレが生じる。

これらの収縮誤差をなるべく少なくする為には、製造工程において、基板材料およびグリーンシート組成の管理はもちろん、粉体ロットの違いや積層条件（プレス圧力、温度）を十分管理する必要がある。しかし、一般に収縮率の誤差は±20 0.5%程度存在すると言われている。

この収縮に伴う課題は、多層基板にかかわらずセラミック、およびガラス・セラミックの焼結を伴うものに共通の課題である。

特開平5-102666号公報においては、低温焼結ガラス・セラミック積層体の焼成に際して、この積層体の両面、もしくは片面に前記ガラス・セラミック25低温焼結基板材料の焼成温度では焼結しない無機粉体よりなるグリーンシートで

挟み込む方法が開示されている。なお、以下の説明において、「焼結」は純然たる結晶の焼結だけでなく、ガラス成分の溶融に伴う固着を含むものとする。この方法では、前記積層体を焼成した後に、無機粉体を取り除く。これにより基板材料の焼結が厚み方向だけ起こり、平面方向の収縮がゼロの基板が作製でき基板の焼

5 成収縮に伴う、上記の課題が解決できる。

ただし、前記の基板作成方法では、ガラス・セラミックのグリーンシート以外に、無機粉体よりなるグリーンシートを必要とし、また焼成後、焼結しない無機粉体を配線基板から取り除く工程が必要となる。

10 発明の開示

本発明は、未焼成のグリーンシートに導体ペーストを印刷して配線層を形成する工程と、セラミック基板の片面または両面に、前記配線層が形成された未焼成グリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、前記積層体を、焼成する工程とを有する低温焼成セラミック多層基板の製造方法であり、これにより基板材

15 料の焼結が厚み方向だけ起こり、平面方向の収縮がゼロの基板が作製でき、かつ焼結済みのセラミック基板をそのまま配線基板の一部として使用でき、無機粉体の除去などの工程を省くことができる。

また、本発明は、グリーンシートの焼結と電極（導体）材料の焼結のマッチングを取るために、前記焼成工程において、前記グリーンシート中のバインダ樹脂

20 の燃焼後に、前記グリーンシート中のガラスセラミックの焼結を開始させ、ガラスセラミックの焼結開始と同時または、開始後に前記導体ペースト中の導体粒子の焼結を開始させることを特徴とする。すなわち、グリーンシートの焼結と電極（導体）材料の焼結のマッチングがとれていなければ、例えば、焼成時に、基板の焼結開始よりも導体材料の焼結の方が早くなり、焼成後に電極周辺の基板にク

25 ラックが発生してしまう。そのため上述した平面方向の収縮を抑えた多層配線基

板を使用する際には、その基板に適応した上述したような導体ペーストが必要となる。

5 以上の本発明の製造方法により、パターン変形の無い精度の良い配線基板ができ、電極周辺のガラスセラミック部のクラックが発生する事がなく、かつ電極が緻密な膜構造の配線が得られる。

10 また、本発明においては、グリーンシートとセラミック基板との積層に先立って、セラミック基板の少なくとも1面に第2の配線層を形成する工程を更に有することを特徴とする。これにより、従来の印刷積層法によるセラミック多層層基板の最大の問題点である配線層間のショートの発生をなくすことができるとともに、基板の反りがなく寸法精度の高いセラミック多層基板が得られる。

図面の簡単な説明

15 図1は本発明の実施の形態1によるセラミック積層基板の製造工程を示す模式断面図、図2は本発明の実施の形態9によるセラミック積層基板の断面図、図3は本発明の実施の形態10によるセラミック積層基板の断面図である。

発明を実施するための最良の形態

20 本発明の製造工程においては、まず、少なくともセラミック粉末、ガラスを主成分とし、可塑剤及び溶剤を添加して作製する未焼成のグリーンシートに、導体ペーストを用いて配線を印刷する。

25 次いで、印刷された未焼成グリーンシートを既に焼成済みのセラミック基板の片面または両面に積層する。積層に際しては、接着剤を使用する場合と、グリーンシート中の樹脂成分を使用する場合の2つの方法がある。積層するグリーンシートの層数は少なくとも1層とし、必要に応じて、多数のグリーンシートを積層することにより、高積層の積層体が製造できる。

積層に際して、70℃以上の温度で加熱圧着することにより、未焼成グリーンシートをセラミック基板にむら無く均一に積層する事が出来る。また、接着層の主成分に熱可塑性樹脂を使用すれば、セラミック基板に対する接着性が良好になり、積層層の剥離などのない良好な多層配線基板が得られる。

- 5 その後、積層体を、焼成することにより、容易に高積層のセラミック多層基板が製造できる。

焼成に際しては、接着層、または樹脂の燃焼中あるいは燃焼後に、グリーンシート中のガラスセラミックの焼結を開始させる。さらに、ガラスセラミックの焼結開始と同時もしくは、開始後に導体ペースト中の導体粒子の焼結を開始させる。

- 10 上記の方法により、接着層の軟化や焼成、除去過程に左右される事無くガラスセラミック材料と導体粒子が焼結を行うことができる。この結果、パターン変形の無い精度の良い配線基板ができる。

- 15 またガラスセラミックの焼結開始と同時もしくは、開始後に導体ペースト中の導体粒子の焼結を開始させる為、電極周辺のガラスセラミック部のクラックが発生する事がなく、かつ電極が緻密な膜構造の配線を有した多層配線基板が得られる。

- 20 また、本発明に使用する導体ペーストは、軟化点の異なる数種類のガラスフリットを含む事の特徴とする。本発明の導体ペーストの使用により、導体ペーストの焼成時に、セラミック基板に接着する機能と、グリーンシートの焼結にマッチングした焼結挙動をとる機能とを共に有することが可能となる。

- 25 さらに、本発明に用いられるグリーンシートはガラスセラミック粒子の焼結が、600～700℃の間に開始する事の特徴とする。このグリーンシートの組成により、接着層や導体ペースト中の有機バイндаが除去された後にガラスセラミックの焼結が始まる。このようにして、焼結を阻害する要因が除かれるために、900℃という低温焼成温度においても良好な焼結状態を得ることができる。

以下に本発明の具体的な実施の形態について説明する。

(実施の形態1)

- 5 以下に、本発明の第1の実施の形態のセラミック多層基板の製造方法について、
図面を参照しながら説明する。

図1(a)は本発明の第1の実施の形態のセラミック多層基板の製造方法における、スクリーン版を使用した導体ペーストをグリーンシート上に印刷する工程の模式図を示している。図1(b)はセラミック基板上に熱可塑性樹脂の接着層
10 を形成する模式図を示している。図1(c)はグリーンシートをセラミック基板に積層する工程の模式図を示している。図1(d)は焼成後の多層基板の模式図を示している。

以下に多層基板の形成方法を説明する。

- 15 先ず、未焼成のガラスセラミックグリーンシート1上にスクリーン版2とスキージ3を用いて導体ペースト4を印刷し、導体パターン5を形成する。この時使用したグリーンシート中のガラスセラミックは600℃で焼結が開始するものである。導体ペーストは、導体として、粒子径4.0μmの銀/白金合金を使用し、ガラスフリットは、軟化点625℃、785℃のものを添加している。ペースト
20 中には複数の樹脂成分を含有し、これら樹脂成分は200~380℃の温度範囲で焼成、除去されるものである。

次にセラミック基板6上にセラミックスキージ7を用いて熱可塑性樹脂の接着層8を形成する。前記接着層は450℃で完全に除去される熱可塑性樹脂を使用している。

- 25 次に導体パターン5が形成されたグリーンシート1と接着層8が形成されたセラミック基板6を積層し、熱圧着して積層体9を形成した。熱圧着温度は130℃

で行った。

次に積層体をピーク温度900℃、10分、投入から取り出しまで1時間の焼成プロファイルで焼成し、セラミック多層基板10を得た。

- 本実施の形態によれば、接着層やバインダ樹脂の燃焼後に、まず前記グリーン
- 5 シート中のガラスセラミックが焼結を開始し、前記導体ペーストの導体粒子が焼結する。このために、接着層の軟化や除去に左右される事無くガラスセラミック基材と導体粒子が焼結を行う事ができる。この結果、パターン変形の無い精度の良い配線基板が得られた。またガラスセラミックの焼結開始のタイミングに導体
- 10 粒子の焼結するように設計しているため、電極周辺の基板にクラックが発生することがなく、かつ緻密な膜構造の導体からなる配線が得られた。

なお、本実施の形態では、セラミックスキージを用いて接着層を形成しているが、これに限定されるものではなく、ディップやスプレーや印刷等によっても形成できる。

15 (実施の形態2)

以下に、本発明の導体ペーストについて説明する。ここでのパターン形成の工程、焼成の工程は、実施の形態1と同じである。

- 本実施形態において使用したグリーンシート中のガラスセラミックは650℃
- 20 に焼結が開始するものである。また導体ペーストは、導体として粒子径3.2μmの金を使用し、ガラスフリットは、軟化温度480℃および、860℃のものを混合添加している。そして、ペースト中の樹脂が除去される温度幅を表1に示す。すなわち、本実施形態においては表1に示す様に、樹脂の組み合わせを変えた複数のペーストを使用している。

- それぞれのペーストについて導体の断面を多層基板の断面観察により比較する
- 25 と、ペーストA、Bは導体の焼結は進んでいたが、焼成後パターンの変形が発生

していた。

ペーストF、Gは焼結状態が悪く、高密度配線の電極パターンとしては適さないものであった。この中でペーストC、D、Eが焼成後のパターン変形を起こさず、緻密な電極状態であり、特にペーストDの200℃の温度幅をもつペースト
5 が、最も電極表面状態が良かった。

以上の結果より、焼成時に導体ペーストに含まれる複数の樹脂成分が140～250℃の温度の幅で燃焼して除去されるものが良いことが判った。ペースト中
10 にある複数の樹脂成分が広い温度範囲で時間をかけて除去されることにより、導体粒子の焼結のタイミングを遅くする事ができ、バインダ樹脂や接着層に影響されずに変形のない高精度のパターンを形成されるものと推定される。

(実施の形態3)

以下に、本発明の他の導体ペーストについて説明する。ここでのパターン形成の工程、焼成の工程は、実施の形態1と同じである。

15 時使用したグリーンシート中のガラスセラミックは615℃に焼結が開始するものである。また導体ペーストは、導体として粒子径2.0μmの銀パラジウムを使用している。低軟化点のガラスフリットとしては、軟化点510℃のものを添加し、高軟化点のガラスフリットの軟化温度を表2に示す様に、組み合わせを変えて複数のペーストを作製している。ペースト中の複数の樹脂成分は220～
20 360℃の温度範囲で除去されるものである。

表2において、それぞれのペーストを比較すると、ペーストH、Iは焼成後電極の周囲のガラスセラミック部に電極収縮によるクラックが発生していた。ペーストNは導体の焼結状態が悪く、高密度の電極パターンとしては適さないものであった。この中でペーストJ～Mが焼成後、ガラスセラミック部のクラックの発生が無く、緻密な電極状態であり、特にペーストKの790℃の軟化温度のガラ
25

スフリットを使用したペーストが、最も電極の状態が良かった。

以上の結果より、導体ペーストに含まれる高軟化点ガラスの軟化点を760～870℃とする事で、ペースト中の導体の焼結を制御することができ、ガラスセラミックグリーンシートと同時焼成してもクラックの発生のないセラミック多層

5 基板を作製できることが解る。

(実施の形態4)

以下に、本発明のさらに他の導体ペーストについて説明する。ここでのパターン形成の工程、焼成の工程は、実施の形態1と同じである。

10 この時使用したグリーンシート中のガラスセラミックは680℃に焼結が開始するものである。また導体ペーストは、粒子径1.5μmの銀を使用し、高軟化点のガラスフリットは、軟化点760℃のものを添加し、低軟化点側のガラスフリットの軟化温度を表3に示す様に、組み合わせを変えて複数のペーストを作製

15 している。ペースト中の複数の樹脂成分は220～440℃の温度範囲で除去されるものである。

表3において、それぞれのペーストを比較すると、ペーストO、Pは焼成後電極周囲のガラスセラミック部にクラックが発生していた。ペーストU、Vはアルミナ基板と電極間に剥離が発生していた。この中でペーストQ～Tは焼成後のガラスセラミック部にクラックが発生しなく、アルミナ基板との密着状態も良好で

20 あった。特にペーストSの600℃の軟化温度のガラスフリットを使用したペーストが、最も電極状態が良かった。

以上の結果より、導体ペーストに含まれるガラスフリットが450～650℃の温度で軟化する事で、アルミナ基板との良好な密着の効果をもたらすことができることがわかる。かつ、導体粒子の焼結を必要以上に早めることがない為、ガラスセラミック部にクラックの発生することが無く、良好なセラミック多層基板

25

を作製する事が出来る事がわかる。

(実施の形態5)

以下に本発明の第5の実施の形態を説明する。

- 5 本実施形態の導体ペーストは、粒子径6.0 μm の銀を使用し、ガラスフリットは、粒子径5.5 μm 、軟化温度625℃のものを使用している。そして、表1に示す様に、ガラスフリットの添加量を変えたものを作製して、比較を行っている。配合割合を表4に示す。

ここでのパターン形成の工程、焼成の工程は、実施の形態1と同じである。

- 10 この時の各ペーストを基板の断面観察により比較した。ペーストAは導体の焼結は進んでいたが、ガラスセラミックス層のクラックが発生していた。ペーストG、Hは焼結状態が悪く、高密度配線の電極パターンとしては適さないものであった。この中でペーストB~Fが焼成後のガラスセラミックス層のクラックが発生せず、緻密な電極状態であり、特にペーストCのガラスフリット添加量が3重
15 量%のペーストが、最も電極状態が良かった。

以上のことより、導体成分が92.0~98.5重量%、ガラス成分が1.5~8.0重量%からなる導体ペーストが、電極周辺のガラスセラミックス層のクラックが発生する事がなく、かつ電極が緻密な膜構造の配線とする事が出来る事が
わかる。

20

(実施の形態6)

以下に、本実施の形態の導体ペーストについて説明する。

ここでのパターン形成の工程、焼成の工程は、実施の形態5と同じである。

- 25 使用した導体ペーストは、粒子径8.0 μm の金を使用し、ガラスフリットは、粒子径6.2 μm のものを4.0重量%添加している。そして、使用したガラス

フリットの軟化温度を表5に示す。表5に示す様に、軟化温度を変えて複数のペーストを作製している。

この時のそれぞれのペーストを多層基板の断面観察により比較すると、ペーストIは導体の焼結は進んでいたが、ガラスセラミックス層のクラックが発生していた。ペーストO、Pにおいても、ガラスセラミックス層のクラックが発生していた。この中でペーストJ～Nがガラスセラミックス層のクラックもなく、緻密な電極状態であり、特にペーストKの軟化温度465℃のガラスフリットを添加したペーストが、最も電極状態が良かった。

以上の結果より、導体ペースト中に使用されているガラスフリットの軟化温度を400～650℃の範囲とすることで、低い温度でガラスが軟化し、導体とアルミナ基板の間に入り、密着させる為、導体の焼結収縮をアルミナとの摩擦で抑制し、結果として電極の収縮によるクラックをなくすることができるのがわかる。

(実施の形態7)

以下に、本実施の形態の導体ペーストについて説明する。

ここでのパターン形成の工程、焼成の工程は、実施の形態5と同じ形成方法を行っている。

使用した導体ペーストは、粒子径8.5 μ mの銀パラジウムを使用し、ガラスフリットは、軟化温度575℃のものを7.0重量%添加している。ガラスフリットの粒子径を表6に示す。表に示す様に、粒子径を変えて複数のペーストを作製している。

この時のそれぞれのペーストを比較すると、ペーストQ、Rは焼成後電極の周囲のガラスセラミックス層に電極収縮によるクラックが発生していた。ペーストW、Xにおいてもガラスセラミックス層にクラックが発生していた。この中でペーストS～Vが焼成後、ガラスセラミックス層のクラックの発生が無く、緻密な電極状

態であり、特にペーストUにある粒子径7 μm のペーストが、最も電極の状態が良かった。

以上の結果より、ガラスフリットの粒径を5.0~8.0 μm にすることで、軟化温度の低いガラスを使用しても導体粒子の焼結収縮を助長することなく焼成
5 することができ、電極の収縮によるクラックをなくすることができることがわかる。

(実施の形態8)

以下に、本発明の導体ペーストについて説明する。

10 ここでのパターン形成の工程、焼成の工程は、実施の形態5と同じ形成方法を行っている。

使用した導体ペーストは、銀/白金合金を使用し、ガラスフリットは、軟化温度400℃で粒子径8.0 μm のものを4.0重量%添加している。そして、ペースト中に添加している導体粒子の粒子径を表7に示す。表に示す様に、粒子径
15 を変えて複数のペーストを作製している。

この時のそれぞれのペーストを比較すると、ペーストY、Zは焼成後電極周囲のガラスセラミック層にクラックが発生していた。ペーストAF、AGは焼結状態が悪く、高密度配線の電極パターンとしては適さないものであった。この中でペーストAA~AEが焼成後のガラスセラミック層にクラックが発生しなく、電
20 極も緻密な状態も良好であった。特にペーストACにある粒子径8.0 μm のペーストが、最も電極状態が良かった。

以上の結果より、導体粒子の粒径が6.0~10.0 μm にする事で、導体ペーストの焼成時に、導体粒子の焼結収縮を抑えて、電極の収縮によるガラスセラミック層のクラックをなくすることができることがわかる。

なお、以上の説明では具体的な数値を上げて説明したが、導体ペーストが下記組成であれば良好な結果が得られる。

(1) 導体成分が92.0～98.5重量%、ガラス成分が1.5～8.0重量%。

(2) ガラスフリットの少なくとも1種類の軟化温度が400(450)～650℃の範囲であり、少なくとも他の1種類の軟化温度が760～870℃の範囲であり、ガラスフリットの粒径が5.0～8.0μm。

(3) 導体ペースト中の導体粒子の粒径が1.0～10.0μm。

(4) 導体ペーストに含まれる複数の樹脂成分が140～250℃の温度の幅で燃焼、除去され、また導体ペーストに含まれる複数の樹脂成分が200～450℃の温度範囲で燃焼、除去される

このように、導体粒子の粒径を1.0～10.0μmにすることで導体粒子の焼結を必要以上に早めることなく前記グリーンシート中のガラスセラミックの焼結するタイミングにマッチングさせる事ができる。

また、本実施の形態では、導体成分として銀、銀パラジウム、銀/白金、金を使用しているが、銅、銀、銀パラジウム、銀白金、金のうちの少なくとも1種類を含むペーストであれば同様の結果が得られるものである。

さらに、接着層や樹脂層に除去温度範囲が、450℃までに除去されるを使用するならば同様に精度の良い電極パターン作製が可能である。

すなわち、450℃までに除去される接着層や樹脂層を使用することで、グリーンシートと導体ペーストの焼結の時には樹脂成分はなくなっており、グリーンシートと導体ペーストがセラミック基板へ良好に接着することが出来る。

また、グリーンシートをセラミック基板上に積層する際に、実施の形態では130℃で行っているが70℃以上の温度で加熱圧着するならば同様に実施可能である。70℃以下であると、緻密な積層を行うことができず、焼成時に剥離が生じてしまう。

そして本実施の形態では、グリーンシート中のガラスセラミック粒子の焼結が、600℃、615℃、650℃、680℃のものについて説明しているが焼結が600～700℃の間に開始するならば、同様に高精度のセラミック多層基板の製造が可能である。

5

(実施の形態9)

以下に本実施の形態のセラミック積層基板の製造方法について図面を参照しながら説明する。図2は本実施の形態のセラミック積層基板の断面図である。

まず、グリーンシート23上に銀ペーストで予め配線層22をスクリーン印刷し、乾燥する。続いてアルミナ基板21と未焼成グリーンシート23を重ね、温度50～150℃、温度5～50kg/cm²で熱圧着し、セラミック基板21とグリーンシート23を貼り合わせた。

なお、グリーンシート23は、ホウケイ酸ガラス粉末とアルミナ粉からなる低温焼成ガラスセラミック成分を有機バインダと共に混練してスラリーを作り、前記スラリーをドクターブレード法等によって塗布することによって得た。本実施形態に使用したグリーンシートは、焼成後の膜厚が10μmになるものを使用した。また、貼り合わせに際して、アルミナ基板21の表面に熱可塑性または熱硬化性樹脂を塗布したのちグリーンシート23熱圧着すると、より完全な貼り合わせ状態が得られた。

次に貼り合わせた未焼成グリーンシート23上に銀ペーストで配線層24を形成し、その後850～1000℃で焼成することによりセラミック積層基板が得られる。

本実施の形態で得られた基板の配線層間の絶縁抵抗を測定したところ、ショートが発生はなく、かつ配線層間の絶縁抵抗値は10¹³Ω以上と非常に高い値を得た。配線層間の厚みが10μmの場合、従来の厚膜印刷法によるセラミック多層

25

基板ではショートが発生率は80%と高かったが、本発明によればショートが発生はなく、信頼性の高いセラミック積層基板が得られた。

- 本実施の形態においては、グリーンシートを一層だけ圧着したが、銀ペーストで配線層を施したグリーンシートを所望の枚数積層して多層化した場合においても、同様の結果が得られる。

(実施の形態10)

以下に本実施の形態のセラミック積層基板の製造方法について図面を参照しながら説明する。図3は本実施の形態のセラミック積層基板の断面図である。

- 10 予め、焼結アルミナ基板31の表裏面間の電氣的接続を取りたい部分に、CO₂レーザーを用いて貫通穴を形成する。貫通穴を形成した後、銀/パラジウムペーストを貫通穴に充填し焼成を行って、スルーホール36を形成する。

- 次に、グリーンシート33の、必要な部分にパンチャーにより貫通穴をあけ、ビア穴を形成する。続いてビア穴に銀/パラジウムペーストを充填・乾燥して
15 ビア35を形成する。さらに、ビア35を形成したグリーンシート33に銀ペーストで配線層32をスクリーン印刷し、乾燥する。

続いてアルミナ基板31とグリーンシート33を重ね、50℃～150℃、5～50kg/cm₂の圧力範囲で熱圧着し、セラミック焼成基板31とグリーンシート13を貼り合わせた。

- 20 なお、グリーンシート33は、実施の形態9と同様にして製作した。貼り合わせに際しての熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂の効果も実施の形態9と同様である。

次に貼り合わせが完了したグリーンシート33上に銀ペーストで配線層34を形成し、その後850～1000℃で焼成することによりセラミック積層基板が得られる。

- 25 続いて、基板11のグリーンシート積層を行った反対面に導電性ペーストを用

い、スクリーン印刷法で、スルーホール16と接続するように、裏面配線層37を形成・焼成することで両面積層配線基板が得られた。

本実施の形態で得られた基板の配線層間の絶縁抵抗値も $10^{13}\Omega$ 以上と非常に高く、信頼性の高い両面配線基板が得られた。

5 上記実施の形態においては、グリーンシートを一層だけ圧着したが、銀ペーストでビア及び配線層を施したグリーンシートを所望の枚数積層して多層化すれば、セラミック多層配線基板が得られる。また、上記実施の形態において裏面配線層17の形成にスクリーン印刷法を用いたが、凹版転写工法を用いても同様な結果が得られ、さらに精細なパターンが形成できる。

10 更に、本実施形態ではグリーンシート焼成後に、裏面配線印刷を行なったが、グリーンシート焼成に先立って、裏面配線を行ない、表裏同時に焼成しても良い。

また、グリーンシートの積層に先立って、基板の少なくとも片面に配線印刷を行い、その後グリーンシートを積層してそれらを同時に焼成しても良い。

本実施形態の特徴は以下の通りである。

15 (1) グリーンシート積層法におけるベースのグリーンシートのかわりに焼結済みのセラミック基板をベースにするため、基板の反りがなく寸法精度の高い基板が得られる。

(2) 膜厚むらやポアーがない、所望の積層数のセラミック積層基板が得られる。

20 (3) 積層された上下配線層間の電氣的導通を任意の場所で行うことができ、パターン設計の自由度が得られ、小型化、高性能な多層基板が製造できる。

(4) グリーンシートを焼成済みセラミック基板にむら無く均一に積層することができる。

25 (5) 比較的低い温度でグリーンシートの焼結が終了するので、予め基板に設けられた電極等、他の構成材料への影響を少なくすることができる。また、上記構造を持つことで、最外層電極に内層電極とは違う特性の電極材料を用いることが

できる。このため、耐マイグレーション性の付加、その他の設計の自由度を広げることができる。

- (6) スルーホールによりセラミック基板の表裏間の電氣的導通を任意の場所で行うことができ、パターン設計の自由度が得られ、小型・高性能な多層基板が製造できる。また、抵抗値が低い電氣的導通が得られ、電氣的特性に優れたセラミック多層基板が製造できる。

産業上の利用可能性

- 以上のように本発明によれば低温セラミック多層基板の焼成に際して、樹脂成分の燃焼後に、まずガラスセラミックの焼結を開始させ、引き続き導体ペースト中の導体粒子を焼結させる為に、パターン変形の無い精度の良い配線基板ができる。またガラスセラミックの焼結開始と同時もしくは、開始後に導体ペースト中の導体粒子の焼結を開始させる為、電極周辺のガラスセラミック部のクラックが発生する事がなく、かつ電極が緻密な膜構造の低温セラミック多層基板が製造できる。

18

表 1

ペースト番号	A	B	C	D	E	F	G
焼成温度幅	70	110	140	200	250	270	300

表 2

ペースト番号	H	I	J	K	L	M	N
軟化温度	700	740	760	790	830	870	900

表 3

ペースト番号	O	P	Q	R	S	T	U	V
軟化温度	400	430	450	500	600	650	680	700

表 4

ペースト番号	A	B	C	D	E	F	G	H
ガラス配合	0.5	1.5	3.0	5.0	7.0	8.0	8.5	9.0
導体配合	99.5	98.5	97.0	95.0	93.0	92.0	91.5	91.0

5 配合割合単位：重量%

表 5

ペースト番号	I	J	K	L	M	N	O	P
軟化温度	380	400	465	510	595	650	675	710

表 6

ペースト番号	Q	R	S	T	U	V	W	X
ガラス粒子径	3	4	5	6	7	9	9	10

ガラス粒子径単位： μm

表 7

ペースト番号	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG
導電粒子径	4	5	6	7	8	9	10	11	12

10 導電粒子径単位： μm

請求の範囲

1. 未焼成のグリーンシートに導体ペーストを印刷して配線層を形成する工程と、セラミック基板の片面または両面に、前記配線層が形成された未焼成グリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、前記積層体を、焼成する工程とを有するセラミック多層基板の製造方法。
2. 前記焼成工程において、前記グリーンシート中のバインダ樹脂の燃焼後に、前記グリーンシート中のガラスセラミックの焼結を開始させ、ガラスセラミックの焼結開始と同時または、開始後に前記導体ペースト中の導体粒子の焼結を開始させることを特徴とする請求項第1項記載のセラミック多層基板の製造方法。
3. 少なくとも前記セラミック基板と前記グリーンシートとの積層が接着層を介して行われ、前記接着層の主成分が熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。
4. 前記積層工程において、70℃以上の温度で加熱圧着することを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。
5. 前記導体ペースト中の導体成分が92.0～98.5重量%、無機バインダ成分が1.5～8.0重量%であることを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。
6. 前記導体ペーストは、軟化点の異なる複数の種類のガラスフリットを含むことを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。
7. 前記導体ペースト中のガラスフリットの少なくとも1種類の軟化温度が760～870℃の範囲である事を特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。
8. 前記導体ペースト中のガラスフリットの少なくとも1種類の軟化温度が450～650℃の範囲であることを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック

多層基板の製造方法。

9. 前記導体ペースト中に使用されているガラスフリットの粒径が5.0～8.0 μm であることを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。

5 10. 前記導体ペーストの樹脂成分が140～250℃の幅を持つ温度範囲で燃焼されて除去されることを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。

11. 前記導体ペーストの樹脂成分が200～450℃で燃焼されて除去されることを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。

10 12. 前記接着層が、450℃までに除去されることを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。

13. 前記導体ペーストが1.0～4.0 μm の粒径の導体粒子を含むことを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。

15 14. 前記導体ペースト中が6.0～10.0 μm の粒径の導体粒子を含むことを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。

15. 前記導体ペーストが導体成分として銅、銀、銀パラジウム、銀白金、金のうちの少なくとも1種類を含むことを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。

20 16. 前記グリーンシート中のガラスセラミック粒子の焼結が、600～700℃の間に開始することを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。

17. 前記積層に先立って、前記セラミック基板の少なくとも1面に第2の配線層を形成する工程を更に有することを特徴とする請求の範囲第1項記載のセラミック多層基板の製造方法。

25 18. 前記配線層を形成した未焼成グリーンシートを複数枚積層して多層化する

ことを特徴とする請求の範囲第17項記載のセラミック多層基板の製造方法。

19. 前記未焼成グリーンシートが少なくとも一つ以上のビアホールを有し、前記複数枚の未焼成グリーンシートに形成された配線間の電氣的導通をとることを特徴とする請求の範囲第18項記載のセラミック多層基板の製造方法。

5 20. 少なくとも前記セラミック基板と前記グリーンシートとの積層が接着層を介して行われ、前記接着層の主成分が熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求の範囲第17項記載のセラミック多層基板の製造方法。

21. 前記セラミック基板は少なくとも一つのスルーホールを有することを特徴とする請求の範囲第17項記載のセラミック多層基板の製造方法。

10 22. 前記スルーホール内部は導体で充填されていることを特徴とする請求の範囲第21項記載のセラミック多層基板の製造方法。

23. 前記配線の形成をフィルム凹版転写工法で行うことを特徴とする請求の範囲第1項記載のセラミック多層基板の製造方法。

15 24. 低温焼結セラミック基板の製造方法に用いられる導体ペーストであって、軟化点の異なる複数の種類のガラスフリットを含むことを特徴とする導体ペースト。

25. 前記導体ペーストが92.0～98.5重量%の導体成分と、1.5～8.0重量%のガラスフリットを含むことを特徴とする請求の範囲第24項記載の導体ペースト。

20 26. 前記ガラスフリットの粒径が5.0～8.0 μ mのものを含むことを特徴とする請求の範囲第25項記載の導体ペースト。

27. 前記導体ペーストの樹脂成分が140～250 $^{\circ}$ Cの幅の温度範囲で燃焼されて除去されることを特徴とする請求の範囲第24項記載の導体ペースト。

25 28. 前記導体ペーストに含まれる樹脂成分が200～450 $^{\circ}$ Cで燃焼されて除去されることを特徴とする請求の範囲第24項記載の導体ペースト。

29. 前記導体ペースト中に含まれる少なくとも1種類のガラスフリットの軟化温度が760～870℃の範囲である事を特徴とする請求の範囲第24項記載の導体ペースト。

5 30. 前記導体ペースト中に含まれる少なくとも1種類のガラスフリットの軟化温度が450～650℃の範囲である事を特徴とする請求の範囲第24項記載の導体ペースト。

31. 前記導体ペーストが1.0～10.0 μ mの粒径の導体粒子を含むこと請求の範囲第24項記載の導体ペースト。

10 32. 前記導体ペーストが導体成分として銅、銀、銀パラジウム、銀白金、金のうちの少なくとも1種類を含むことを特徴とする請求の範囲第24項記載の導体ペースト。

補正書の請求の範囲

[1999年2月23日(23.02.99)国際事務局受理：新しい請求の範囲28が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. (補正後)未焼成のグリーンシートに導体ペーストを印刷して配線層を形成する工程と、焼成済のセラミック基板の片面または両面に、前記配線層が形成された未焼成グリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、前記積層体を、焼成する工程とを有し、少なくとも前記セラミック基板と前記グリーンシートとの積層が接着層を介して行われ、前記接着層の主成分が熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であることを特徴とするセラミック多層基板の製造方法。
- 5
2. 前記焼成工程において、前記グリーンシート中のバインダ樹脂の燃焼後に、前記グリーンシート中のガラスセラミックの焼結を開始させ、ガラスセラミックの焼結開始と同時または、開始後に前記導体ペースト中の導体粒子の焼結を開始させることを特徴とする請求項第1項記載のセラミック多層基板の製造方法。
- 10
3. (削除)
4. 前記積層工程において、70℃以上の温度で加熱圧着することを特徴とする請求項第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。
- 15
5. 前記導体ペースト中の導体成分が92.0～98.5重量%、無機バインダ成分が1.5～8.0重量%であることを特徴とする請求項第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。
6. 前記導体ペーストは、軟化点の異なる複数の種類のガラスフリットを含むことを特徴とする請求項第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。
- 20
7. 前記導体ペースト中のガラスフリットの少なくとも1種類の軟化温度が760～870℃の範囲である事を特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック多層基板の製造方法。
8. 前記導体ペースト中のガラスフリットの少なくとも1種類の軟化温度が450～650℃の範囲であることを特徴とする請求の範囲第2項記載のセラミック
- 25

図 1

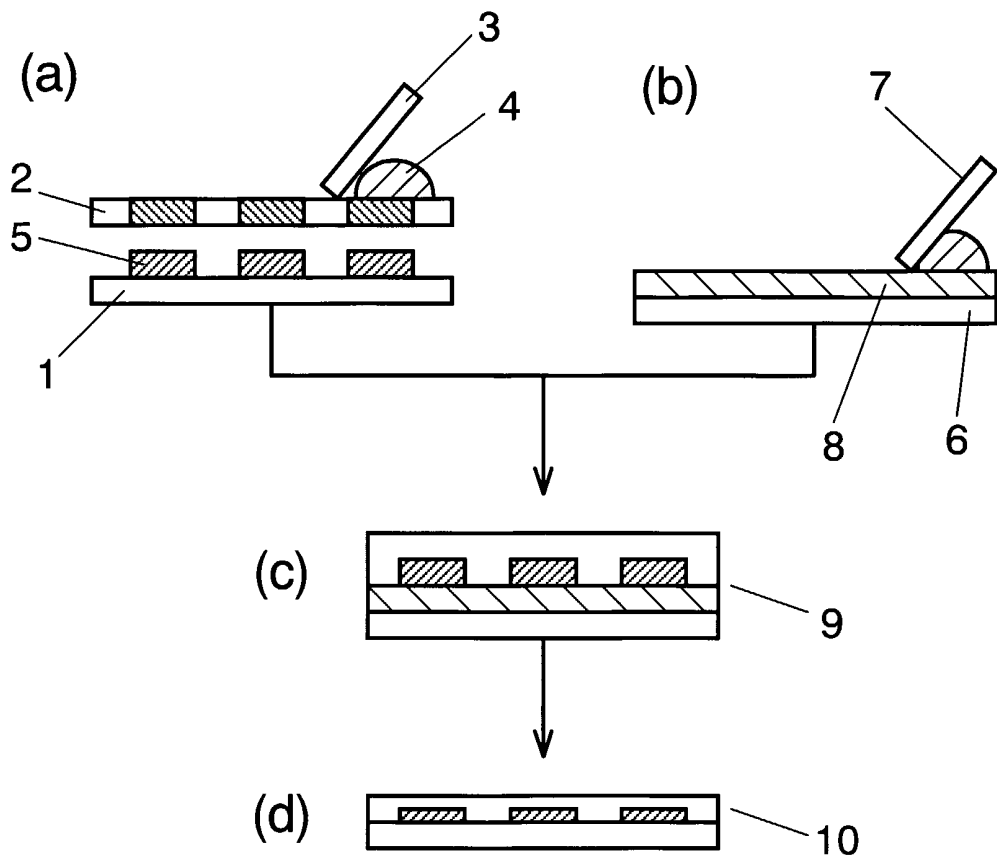


図 2

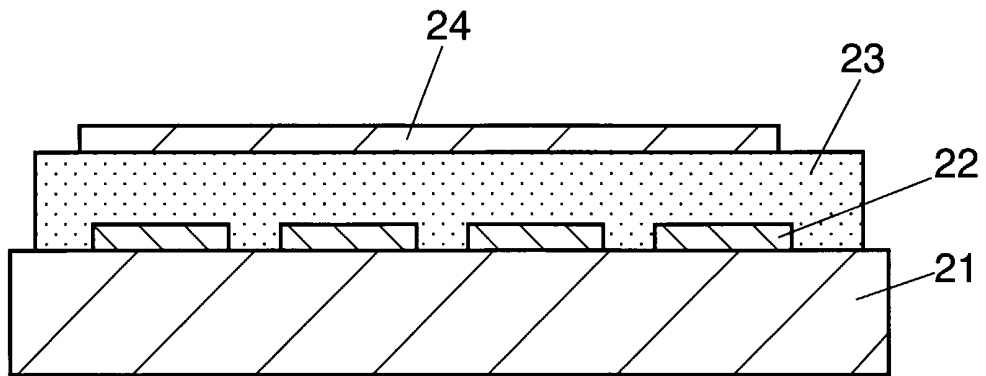
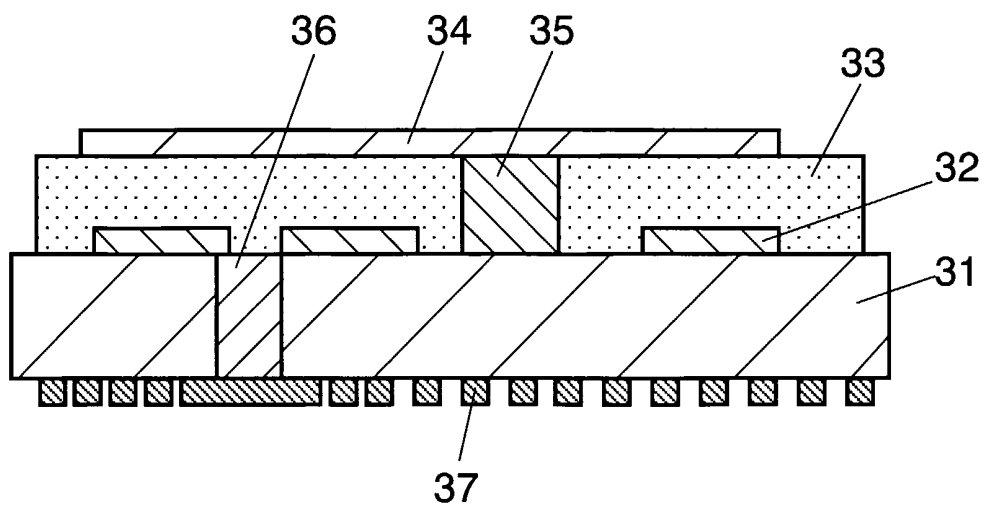


図 3



図面の参照符号の一覧表

- 1, 2 3, 3 3 ガラスセラミックグリーンシート
- 2 スクリーン版
- 3 スキージ
- 4 導体ペースト
- 5, 2 2 導体パターン
- 6, 2 1 セラミック基板
- 7 セラミックスキージ
- 8 接着層
- 9 積層体
- 1 0 セラミック多層基板
- 2 4, 3 4 配線層
- 3 5, 3 6 スルーホール
- 3 7 裏面配線層

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H05K3/46 H05K1/09		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H05K3/46 H05K1/09		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 11-135945, A (Mitsubishi Electric Corporation), 21 May, 1999 (21.05.99) (Family: none)	1 17-23 2-16
X Y A	JP, 11-233942, A (Sharp Corporation), 27 August, 1999 (27.08.99) (Family: none)	1 17-23 2-16
Y A	JP, 11-121645, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 30 April, 1999 (30.04.99) (Family: none)	20-23 2-16
X	JP, 8-17671, A (Kyocera Corporation), 19 January, 1996 (19.01.96) (Family: none)	24-32
X	JP, 6-349314, A (Murata MFG. Co., Ltd.), 22 December, 1994 (22.12.94) (Family: none)	24-32
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 07 June, 2001 (07.06.01)	Date of mailing of the international search report 19 June, 2001 (19.06.01)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02044

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 5-174614, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 13 July, 1993 (13.07.93) (Family: none)	24-32

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ H05K3/46
 H05K1/09

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ H05K3/46
 H05K1/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 11-135945, A (三菱電機株式会社) 21. 5月. 1999 (21. 05. 99) (ファミリーなし)	1 17-23 2-16
X Y A	JP, 11-233942, A (シャープ株式会社) 27. 8月. 1999 (27. 08. 99) (ファミリーなし)	1 17-23 2-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07. 06. 01

国際調査報告の発送日 19.06.01

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JPO)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 中川 隆司
 電話番号 03-3581-1101 内線 3390

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, 11-121645, A (松下電器産業株式会社) 30. 4月. 1999 (30.04.99) (ファミリーなし)	20-23 2-16
X	JP, 8-17671; A (京セラ株式会社) 19. 1月. 1996 (19.01.96) (ファミリーなし)	24-32
X	JP, 6-349314, A (株式会社村田製作所) 22. 12月. 1994 (22.12.94) (ファミリーなし)	24-32
X	JP, 5-174614, A (松下電器産業株式会社) 13. 7月. 1993 (13.07.93) (ファミリーなし)	24-32