

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-509237

(P2019-509237A)

(43) 公表日 平成31年4月4日 (2019. 4. 4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 4 B 37/02 (2006.01)</b>	C O 4 B 37/02 A	4 E 3 5 1
<b>H O 1 L 23/12 (2006.01)</b>	H O 1 L 23/12 D	4 G O 2 6
<b>H O 5 K 3/38 (2006.01)</b>	H O 5 K 3/38 D	5 E 3 4 3
<b>H O 5 K 1/09 (2006.01)</b>	H O 5 K 1/09 C	
<b>H O 5 K 1/03 (2006.01)</b>	H O 5 K 1/03 6 1 O D	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2018-519934 (P2018-519934)	(71) 出願人	516039491
(86) (22) 出願日	平成28年12月21日 (2016. 12. 21)		ヘレウス ドイチュラント ゲーエムペー
(85) 翻訳文提出日	平成30年4月18日 (2018. 4. 18)		ハー ウント カンパニー カーゲー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/082161		ドイツ連邦共和国 6 3 4 5 0 ハーナウ
(87) 国際公開番号	W02017/108939		ヘレウスシュトラッセ 1 2 - 1 4
(87) 国際公開日	平成29年6月29日 (2017. 6. 29)	(74) 代理人	100147935
(31) 優先権主張番号	15201817.2		弁理士 石原 進介
(32) 優先日	平成27年12月22日 (2015. 12. 22)	(74) 代理人	100080230
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 石原 詔二
		(72) 発明者	グンデル、ポール
			ドイツ、6 0 5 9 4 フランクフルト、ダ
			ネッカーストラッセ 6
		(72) 発明者	ミリック、アントン
			ドイツ、6 3 7 5 5 アルツェナウ、イー
			グラウアーストラッセ 5 a
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属又は金属ハイブリッド箔によって接合された厚膜ペースト介在セラミックス

## (57) 【要約】

金属箔と接合されたセラミック基材を製造する方法が記載されている。さらに、厚膜層を有して設けられる金属 - セラミック基材及びセラミック基材上に金属箔を接合するための厚膜ペーストの使用が記載されている。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

下記処理工程を含むことを特徴とする構造化された金属 - セラミック基材の製造方法：

- ( 1 . 1 ) セラミック基材上に厚膜ペーストを適用する工程；
- ( 1 . 2 ) 金属箔を前記セラミック基材の厚膜層に適用する工程；及び
- ( 1 . 3 ) 前記厚膜層を介して前記金属箔と前記セラミック基材を接合する工程。

**【請求項 2】**

下記処理工程を含むことを特徴とする構造化された金属 - セラミック基材の製造方法：

- ( 2 . 1 ) 金属箔上に厚膜ペーストを適用する工程；
- ( 2 . 2 ) セラミック基材を前記金属箔の厚膜層に適用する工程；及び
- ( 2 . 3 ) 前記厚膜層を介して前記金属箔と前記セラミック基材を接合する工程。

10

**【請求項 3】**

前記厚膜ペーストが連続的又は不連続的に適用されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

**【請求項 4】**

前記金属箔が連続的又は不連続的に適用されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 5】**

前記厚膜ペーストが前記金属箔又は前記セラミック基材上にスクリーン印刷によって被覆されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の方法。

20

**【請求項 6】**

前記金属箔及び / 又は前記厚膜層が、前記セラミック基材に接合される前に、酸化されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 7】**

前記厚膜ペーストが前記基材又は金属箔上に多層印刷によって適用されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 8】**

前記厚膜ペーストが前記基材上に多層塗布によって適用されかつ当該多層塗布の最初の塗布が接触に対して複数のラインで設けられることを特徴とする請求項 1 及び 3 ~ 7 のいずれか 1 項記載の方法。

30

**【請求項 9】**

前記厚膜ペーストが金属として銅を含みかつ任意に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 10】**

前記厚膜ペーストが金属として銅を含みかつ任意にガラス材料を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 11】**

前記厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、40 ~ 92 重量%、より好ましくは 70 ~ 92 重量%、最も好ましくは 75 ~ 90 重量%の量の銅を含むことを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の方法。

40

**【請求項 12】**

- ( a ) セラミック基材と、その上に設けられる、
  - ( b ) 金属含有厚膜層と、その上に設けられる、
  - ( c ) 金属箔と、
- を含むことを特徴とする金属 - セラミック基材。

**【請求項 13】**

前記厚膜層及び / 又は前記金属箔が構造化されていることを特徴とする請求項 12 記載の金属 - セラミック基材。

**【請求項 14】**

セラミック基材と金属箔の間の中間層として金属 - セラミック基材を製造するための厚

50

膜ペーストの使用。

【請求項 15】

前記厚膜ペーストが金属として銅を含みかつ任意に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を含むことを特徴とする請求項 14 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は厚膜層を介して金属箔によって接合されたセラミック基材の製造方法に関する。さらに、本発明はセラミック基材と金属箔の間に特定の厚膜層を設けた金属 - セラミック基材、及びセラミック基材上に金属箔を接合するための厚膜ペーストに関する。

10

【背景技術】

【0002】

自動車、特に電気自動車又はハイブリッド自動車におけるパワーマイクロエレクトロニクスの応用の分野においては、高い電流容量及び高い耐久力を有する電子回路の使用は需要が高いものである。この目的のために、銅のような高い電流容量を有する高導電性材料が必要とされる。同時に、それぞれの材料は高い熱放散（除熱）の能力を持つ必要がある。さらに、それぞれの材料はボンドワイヤによって適宜結合可能であり、半田付け性を有し、そして無電流メッキによる酸化に対する保護の可能性を有することが必要である。

【0003】

DBC 技術においては、銅箔が共晶熔融状態でセラミック基材に接合される。このプロセス技術は、大量の不良品、セラミック基材と銅箔の間のキャビティの発生、及び温度変化に対する低抵抗性（これは数回の熱サイクル後の層間剥離を引き起こす）等のいくつかの不利益を有している。それぞれの技術は、例えば、特許文献 1 に記載されており、そこでは金属とその金属の酸化物の混合物がセラミック基材に適用され、次いでその混合物は DCB 方法を介して接合される。一方、厚物印刷技術に基づいて製造される基材もまた知られている。これらの基材は高い製造コスト及び焼結層の多孔性に起因する低い電子伝導性及び熱伝導性という不利益を有している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

30

【特許文献 1】DE 10 2010 025313 A

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このような従来技術の状況から出発して、本発明は上記した不利益を排除する金属 - セラミック基材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

第 1 の態様において、上記した目的は下記処理工程を含むことを特徴とする、構造化された金属 - セラミック基材の製造方法によって達成される。

40

(1.1) セラミック基材上に厚膜ペーストを適用する工程；

・ 金属箔を上記セラミック基材の厚膜層に適用する工程；及び

(1.3) 上記厚膜層を介して上記金属箔と上記セラミック基材を接合する工程。

【0007】

本発明の第 2 の態様において、上記した根本的な目的は、

(a) セラミック基材と、その上に設けられる、

(b) 金属含有厚膜層と、その上に設けられる、

(c) 金属箔と、

を含むことを特徴とする金属 - セラミック基材によって達成される。

【発明の効果】

50

## 【 0 0 0 8 】

本発明によれば、厚膜技術に基づいて、金属箔が金属の厚膜ペーストを介してセラミック基材（例えば、 $Al_2O_3$  セラミック、 $AlN$  セラミック又は  $Si_3N_4$  セラミック）上に接合されるようにしたパワーエレクトロニクス分野において使用される基材を提供することが可能である。得られる金属 - セラミック基材は高い伝導性及び耐久性を有しそして低廉なコストで製造可能である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 0 9 】

まず、上記した構造化された金属 - セラミック基材の製造方法を記載する。それによって、本発明による方法は 2 つの実施の形態によって実行することが可能である。

10

## 【 0 0 1 0 】

## [ 特許請求の範囲に記載した方法の第 1 の実施の形態 ]

本発明の第 1 の実施の形態による方法では、上記第 1 の処理工程において厚膜ペーストがセラミック基材上に適用される。

## 【 0 0 1 1 】

第 1 の態様：上記厚膜ペーストの不連続的適用

特許請求の範囲に記載した第 1 の態様において、最終的な金属 - セラミック基材の意図した電子回路に対応するセラミック基材の部分のみに厚膜ペーストが適用されるように前記厚膜ペーストが前記セラミック基材に不連続的に適用可能とされている。

20

## 【 0 0 1 2 】

この第 1 の態様において、その後、前記金属箔が前記セラミック基材の全体の厚膜層上に連続的に適用されることもある。続いて、前記金属箔は前記セラミック基材と接合され、そして次いで、例えば、エッチングによって構造化される。

## 【 0 0 1 3 】

この第 1 の態様において、また前記厚膜ペーストが適用されるセラミック基材の部分上のみの厚膜層の上に金属箔が不連続的に適用される場合もある。

## 【 0 0 1 4 】

第 2 の態様：上記厚膜ペーストの連続的適用

本発明に係る方法のさらなる第 2 の態様において、前記厚膜ペーストが前記セラミック基材上に連続的に適用される。

30

## 【 0 0 1 5 】

この第 2 の態様において、前記金属箔が前記セラミック基材の全体の厚膜層上に連続的に適用されることがあり、そして前記金属箔と前記厚膜層とが、例えば、接合後にエッチングによって構造化される。

## 【 0 0 1 6 】

この第 2 の態様において、最終的な金属 - セラミック基材の意図した電子回路に対応するセラミック基材の部分のみに金属箔が不連続的に適用される場合もある。この場合、前記厚膜層は、例えば、接合後にエッチングによって構造化される。

## 【 0 0 1 7 】

前記厚膜ペーストを前記セラミック基材に適用した後、前記厚膜層上に前記金属箔を適用する前に前記厚膜ペーストは空気乾燥されることもある。

40

## 【 0 0 1 8 】

前記セラミック基材の上に前記厚膜ペーストを適用した後、また前記金属箔を適用する前に前記厚膜ペーストは焼結される場合もある。そのような焼結工程は 1 0 2 5 未満の温度で実行可能である。好ましくは、前記焼結工程は 3 0 0 ~ 1 0 2 5 の温度範囲、さらに好ましくは 6 0 0 ~ 1 0 2 5 の温度範囲、さらに好ましくは 9 0 0 ~ 1 0 2 5 の温度範囲、さらに好ましくは 9 0 0 ~ 1 0 0 0 の温度範囲で実行される。この焼結工程に対する温度は特に D C B 法による厚膜ペーストとセラミック基材との接合を行うものではないが、既知の厚膜技術によるセラミック基材上へのほとんど連続的な塗膜形成を行う。従って、この焼結工程は本発明方法を、例えば、特許文献 1 に記載されている

50

方法と区別する。特許文献 1 においては、金属と当該金属の酸化物との混合物がより高温でかつ D C B 条件の下でセラミック基材に接合される。そのような D C B 条件（特に必要とされる温度）は本発明方法における焼結工程の実行には適用されない。厚膜ペーストをセラミック基材に適用した後、当該厚膜ペーストを空気乾燥しかつ厚膜層に金属箔を適用する前に焼結することも可能である。当該焼結条件は上記に記載したとおりである。

【 0 0 1 9 】

適用された厚膜ペーストの焼結工程は通常は窒素雰囲気のような不活性雰囲気で行われる。

【 0 0 2 0 】

[ 特許請求の範囲に記載した方法の第 2 の実施の形態 ]

10

本発明の第 2 の実施の形態による構造化金属 - セラミック基材の製造方法のさらに変更された方法において、当該変更された特許請求の範囲記載の方法は下記処理工程を含む。

( 2 . 1 ) 金属箔上に厚膜ペーストを適用する工程 ;

( 2 . 2 ) 前記金属箔の厚膜層上にセラミック基材を適用する工程 ; 及び

( 2 . 3 ) 前記厚膜層を介して前記金属箔と前記セラミック基材を接合する工程。

【 0 0 2 1 】

この変更された方法において、厚膜ペーストはスクリーン印刷によって金属箔基材上に塗布することも可能である。

【 0 0 2 2 】

前記金属箔上に前記厚膜ペーストを適用した後、前記セラミック上に前記金属箔を適用する前に当該厚膜ペーストを空気乾燥することも可能である。

20

【 0 0 2 3 】

本発明による変更された方法において、厚膜層を介してセラミック基材上に金属箔を接合する前又は後に金属箔及び厚膜ペーストはエッチングによって構造化される。

【 0 0 2 4 】

[ 下記の説明は特許請求の範囲に記載した 2 つの実施の形態に対するものである。 ]

前記厚膜ペーストは前記基材又は前記金属箔上に多層印刷によって適用可能である。多層塗布の工程が適用されかつ前記厚膜ペーストが基材上に適用される場合、前記多層塗布の最初の塗布は接触に対して複数のラインで設けることが可能である。

【 0 0 2 5 】

30

構造化された金属 - セラミック基材を製造するための 2 つの方法、即ち、通常方法及び変更された方法において、接合工程 ( 1 . 3 ) 又は ( 2 . 3 ) は焼成によって行われる。通常、当該焼成は 7 5 0 ~ 1 1 0 0 、より好ましくは 8 0 0 ~ 1 0 8 5 の間で行われる。これらの接合工程において、基本的に金属箔は D C B 方法を用いることなく前記厚膜ペーストを介して前記基材に接合される。何故なら、当該金属箔は厚膜ペーストによって設けられた層と接触し、前記基材と接触するものではないからである。

【 0 0 2 6 】

本発明方法の 2 つの実施の形態において、前記金属箔は、前記厚膜層を介して前記セラミック基材に接合される前に酸化されることも可能である。本発明のもう一つの実施の形態において、前記金属箔は、前記厚膜層を介して前記セラミック基材に接合される前に酸化されることはない。

40

【 0 0 2 7 】

2 つの実施の形態による特許請求の範囲記載の方法のさらなる変更された態様において、前記厚膜層は、前記セラミック基材への前記金属箔の接合前に酸化されることも可能である。本発明のもうひとつの実施の形態において、前記厚膜層は、前記セラミック基材への前記金属箔の接合前に酸化されることはない。

【 0 0 2 8 】

前記厚膜層が設けられた前記セラミック基材上に前記金属箔を接合する工程 ( 1 . 3 ) 及び / 又は ( 2 . 3 ) は加圧化で行われることもある。

【 0 0 2 9 】

50

本発明の２つの実施の形態において前記金属箔は好ましくは銅箔である。

【００３０】

本発明のさらなる態様において、前記セラミックは $Al_2O_3$ セラミック、 $AlN$ セラミック及び $Si_3N_4$ セラミックからなる群から選択可能である。

【００３１】

[厚膜ペースト]

以下において、本発明の２つの実施の形態による方法において使用可能な厚膜ペーストについてより詳細に説明する。

【００３２】

本発明の方法（通常方法又は変更された方法にいずれにおいても）において使用される厚膜ペーストは金属として銅を含有することができ、そして任意に $Bi_2O_3$ を含有することができる。

10

【００３３】

前記厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは４０～９２重量％の銅、より好ましくは４０～９２重量％未満の銅、さらに好ましくは７０～９２重量％未満の銅、最も好ましくは７５～９０重量％の銅を含有する。

【００３４】

前記厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは０～５０重量％の $Bi_2O_3$ 、より好ましくは１～２０重量％の $Bi_2O_3$ 、さらに好ましくは２～１５重量％の $Bi_2O_3$ を含有する。

20

【００３５】

前記厚膜ペーストにおいて用いられる銅粒子は、好ましくは０．１～２０ $\mu m$ 、より好ましくは１～１０ $\mu m$ 、最も好ましくは２～７ $\mu m$ の中位径（ $d_{50}$ ）を有している。

【００３６】

前記厚膜ペーストにおいて任意に用いられる $Bi_2O_3$ 粒子は、好ましくは１００ $\mu m$ 未満、より好ましくは２０ $\mu m$ 未満、最も好ましくは１０ $\mu m$ 未満の中位径（ $d_{50}$ ）を有している。

【００３７】

本発明のさらなる実施の形態において、金属含有厚膜ペーストは銅及びガラス成分を含有することができる。

30

【００３８】

ガラス成分と同時使用する場合の厚膜ペーストにおける銅の量は上記した量と同様に、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは４０～９２重量％の銅、より好ましくは４０～９２重量％未満の銅、さらに好ましくは７０～９２重量％未満の銅、最も好ましくは７５～９０重量％の銅を含有することができる。

【００３９】

前記厚膜ペーストにおいてガラス成分を使用する場合、当該厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは０～５０重量％、より好ましくは１～２０重量％、最も好ましくは２～１５重量％のガラス成分を含有する。

【００４０】

前記厚膜ペーストにおいてガラス成分を使用する場合、銅粒子は、上述したものと同様のの中位径（ $d_{50}$ ）、即ち、好ましくは０．１～２０ $\mu m$ 、より好ましくは１～１０ $\mu m$ 、最も好ましくは２～７ $\mu m$ の中位径（ $d_{50}$ ）を有することが可能である。

40

【００４１】

前記厚膜ペーストにおいてガラス成分を使用する場合、当該ガラス成分粒子は、１００ $\mu m$ 未満、より好ましくは２０ $\mu m$ 未満、最も好ましくは１０ $\mu m$ 未満の中位径（ $d_{50}$ ）を有していても良い。

【００４２】

好ましくは銅をベースとする金属含有厚膜ペーストは、ガラス成分と $Bi_2O_3$ の他にも、 $PbO$ 、 $TeO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $CaO$

50

、 $K_2O$ 、 $MgO$ 、 $Na_2O$ 、 $ZrO_2$  及び  $Li_2O$  からなる群から選択されたさらなる成分を含有することが可能である。

【0043】

前記セラミック基材上に又は前記金属箔上に前記厚膜ペーストを適用した後の層厚さは、好ましくは  $5 \sim 150 \mu m$ 、さらに好ましくは  $20 \sim 125 \mu m$ 、最も好ましくは  $30 \sim 100 \mu m$  である。

【0044】

本発明の好ましい実施の形態において、前記厚膜ペースト中の酸化銅の量は、2重量%未満、より好ましくは1.9重量%未満、さらに好ましくは1.8重量%未満、最も好ましくは1.5重量%未満である。

10

【0045】

[金属-セラミック基材]

さらなる態様において、本発明は、

(a) セラミック基材及び、その上に設けられた

(b) 金属含有厚膜層及び、その上に設けられた

(c) 金属箔

を含む金属-セラミック基材に関する。

【0046】

前記金属箔及び/又は金属含有厚膜層は構造化されていても良い。

20

【0047】

前記セラミック基材上に設けられた前記厚膜層は好ましくは金属として銅を含みそして任意に  $Bi_2O_3$  を含んでいる。

【0048】

前記厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは  $40 \sim 92$  重量%の銅、より好ましくは  $40 \sim 92$  重量%未満の銅、さらに好ましくは  $70 \sim 92$  重量%未満の銅、最も好ましくは  $75 \sim 90$  重量%の銅を含有する。

【0049】

前記厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは  $0 \sim 50$  重量%の  $Bi_2O_3$ 、より好ましくは  $1 \sim 20$  重量%の  $Bi_2O_3$ 、最も好ましくは  $2 \sim 15$  重量%の  $Bi_2O_3$  を含有する。

30

【0050】

前記厚膜ペーストにおいて用いられる銅粒子は、好ましくは  $0.1 \sim 20 \mu m$ 、より好ましくは  $1 \sim 10 \mu m$ 、最も好ましくは  $2 \sim 7 \mu m$  の中位径 ( $d_{50}$ ) を有している。

【0051】

前記厚膜ペーストにおいて任意に用いられる  $Bi_2O_3$  粒子は、好ましくは  $100 \mu m$  未満、より好ましくは  $20 \mu m$  未満、最も好ましくは  $10 \mu m$  未満の中位径 ( $d_{50}$ ) を有している。

【0052】

本発明のさらなる実施の形態において、金属含有厚膜ペーストは銅及びガラス成分を含有していても良い。

40

【0053】

ガラス成分と同時使用する場合の厚膜ペーストにおける銅の量は上記した量と同様に、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは  $40 \sim 92$  重量%の銅、より好ましくは  $70 \sim 92$  重量%の銅、最も好ましくは  $75 \sim 90$  重量%の銅を含有することができる。

【0054】

前記厚膜ペーストにおいてガラス成分を使用する場合、当該厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは  $0 \sim 50$  重量%、より好ましくは  $1 \sim 20$  重量%、最も好ましくは  $2 \sim 15$  重量%のガラス成分を含有する。

【0055】

50

前記厚膜ペーストにおいてガラス成分を使用する場合、銅粒子は、上述したものと同様の中位径 ( $d_{50}$ )、即ち、好ましくは  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは  $2 \sim 7 \mu\text{m}$  の中位径 ( $d_{50}$ ) を有しても良い。

【0056】

前記厚膜ペーストにおいてガラス成分を使用する場合、当該ガラス成分粒子は、 $100 \mu\text{m}$  未満、より好ましくは  $20 \mu\text{m}$  未満、最も好ましくは  $10 \mu\text{m}$  未満の中位径 ( $d_{50}$ ) を有していても良い。

【0057】

金属含有厚膜ペーストは、ガラス成分と  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の他にも、 $\text{PbO}$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$  及び  $\text{Li}_2\text{O}$  からなる群から選択されたさらなる成分を含有しても良い。

10

【0058】

前記厚膜ペーストの層厚さは好ましくは  $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $20 \sim 125 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは  $30 \sim 100 \mu\text{m}$  である。

【0059】

前記金属箔は好ましくは銅箔である。

【0060】

本発明のさらなる態様において、前記セラミックは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  セラミック、 $\text{AlN}$  セラミック及び  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックからなる群から選択可能である。

【0061】

20

本発明の金属 - セラミック基材は好ましくは上記した方法によって製造可能である。

【0062】

さらなる態様において、本発明はセラミック基材と金属箔の間の中間層として金属 - セラミック基材を製造するための上記した厚膜ペーストの使用に関する。上記した厚膜は熱サイクルによる操作中に基材と金属箔の最終的に得られる構造体の層間剥離を避けるために用いられる。

【0063】

前記セラミック基材上に設けられる厚膜ペーストは金属として銅を含有することができ、そして任意に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を含有することができる。

【0064】

30

前記厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは  $40 \sim 92$  重量%の銅、より好ましくは  $40 \sim 92$  重量%未満の銅、より好ましくは  $70 \sim 92$  重量%未満の銅、最も好ましくは  $75 \sim 90$  重量%の銅を含有する。

【0065】

前記厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは  $0 \sim 50$  重量%の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、より好ましくは  $1 \sim 20$  重量%の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、最も好ましくは  $2 \sim 15$  重量%の  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を含有する。

【0066】

前記厚膜ペーストにおいて用いられる銅粒子は、好ましくは  $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは  $2 \sim 7 \mu\text{m}$  の間の中位径 ( $d_{50}$ ) を有している。

40

【0067】

前記厚膜ペーストにおいて任意に用いられる  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  粒子は、好ましくは  $100 \mu\text{m}$  未満、より好ましくは  $20 \mu\text{m}$  未満、最も好ましくは  $10 \mu\text{m}$  未満の中位径 ( $d_{50}$ ) を有している。

【0068】

本発明のさらなる実施の形態において、金属含有厚膜ペーストは銅及びガラス成分を含有することができる。

【0069】

ガラス成分と同時使用する場合の厚膜ペーストにおける銅の量は上記した量と同様に、

50



当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは40～92重量%の銅、より好ましくは70～92重量%の銅、最も好ましくは75～90重量%の銅を含有することができる。

#### 【0070】

前記厚膜ペーストにおいてガラス成分を使用する場合、当該厚膜ペーストは、当該厚膜ペーストの全重量を基として、好ましくは0～50重量%、より好ましくは1～20重量%未満、最も好ましくは2～15重量%のガラス成分を含有する。

#### 【0071】

前記厚膜ペーストにおいてガラス成分を使用する場合、銅粒子は、上述したものと同様の中位径( $d_{50}$ )、即ち、好ましくは0.1～20 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは1～10 $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは2～7 $\mu\text{m}$ の中位径( $d_{50}$ )を有しても良い。

10

#### 【0072】

前記厚膜ペーストにおいてガラス成分を使用する場合、当該ガラス成分粒子は、好ましくは100 $\mu\text{m}$ 未満、より好ましくは20 $\mu\text{m}$ 未満、最も好ましくは10 $\mu\text{m}$ 未満の中位径( $d_{50}$ )を有している。

#### 【0073】

金属含有厚膜ペーストは、ガラス成分と $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の他にも、 $\text{PbO}$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 及び $\text{Li}_2\text{O}$ からなる群から選択されたさらなる成分を含有しても良い。

#### 【0074】

前記厚膜ペーストの層厚さは、好ましくは10～150 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～125 $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは30～100 $\mu\text{m}$ である。

20

#### 【0075】

前記金属箔は好ましくは銅箔である。

#### 【実施例】

#### 【0076】

本発明は下記する実施例によってより詳細に説明される。

#### 【0077】

厚膜ペーストは次のガラス成分(重量%)から製造される。

#### 【0078】

30

#### 【表1】

ガラス	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Tg (DSC, $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{SiO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{Li}_2\text{O}$
A	2.6	744	38	0.2	3.9	19.5	2.4	35.9	0.1	0	0	0.1	0
B	3.6	677	27.3	3.9	10.5	24.7	3.5	25.9	0	3.21	0.8	0	0
C	2.8	584.6	61.2	0.5	9.0	3.3	6.4	8.8	6.5	0.5	2.8	0	0.6

#### 【0079】

#### 【表2】

40

#### 媒体組成

テキサノール [重量%]	ブチルジグリム	アクリル樹脂
43	23	34

#### 【0080】

【表 3】

## ペースト組成

ペースト	銅粉[重量%] ( $4.7\mu\text{m}$ の $d_{50}$ )	ガラス 種類;[重量%]	媒体 [重量%]	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ [重量%] ( $4.3\mu\text{m}$ の $d_{50}$ )
A	86	A;3	11	—
B	86	B;3	11	—
C	86	C;3	11	—
D	86	—	11	3

10

## 【0081】

これらのペースト組成から出発して、 $40\mu\text{m}$ の厚さの $\text{Al}_2\text{O}_3$ セラミック基材上に前記ペーストを印刷することによってセラミック金属基材を製造した。 $300\mu\text{m}$ の厚さの銅箔が乾燥されたペースト上に適用される前に、ペーストを $110^\circ\text{C}$ で10分間炉中で乾燥し且つ $950^\circ\text{C}$ で10分間焼結し、そして得られた複合物を $1040^\circ\text{C}$ で150分間炉中で焼成した。

## 【0082】

比較のために、実験として同様にペーストを用い同一のセラミック基材及び同一の銅箔から出発するが、 $1063^\circ\text{C}$ の接合温度で240分間の条件で標準DCB法を使用してセラミック金属基材を製造した。

20

## 【0083】

完成した金属セラミック基材を熱サイクル( $-40^\circ\text{C}$ で15分間、移送時間15秒、 $+150^\circ\text{C}$ で15分間)にかけた。試験結果を次の表に示す。

## 【0084】

【表 4】

金属セラミック基材	ペースト	層間剥離前熱サイクルの#
1	A	1550
2	B	2470
3	C	3040
4	D	2850
5	ペーストなし,標準DCB法	100

30

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/082161

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B37/02 H01L21/02  
ADD.

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)

C04B H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2010 025313 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 29 December 2011 (2011-12-29) paragraphs [0024], [0029]; claims 1-9 -----	1-15
X	US 2012/107631 A1 (CHIU KUO-CHUANG [TW]) 3 May 2012 (2012-05-03) paragraphs [0016], [0017], [0023]; figure 2 -----	1-4, 9-15
A	US 4 323 483 A (RELICK JOSEPH R) 6 April 1982 (1982-04-06) claim 1; example 1 -----	1-15
A	US 4 172 919 A (MITCHELL JAMES D [US]) 30 October 1979 (1979-10-30) claim 1; tables 1, 2 -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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 application or patent 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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2017

Date of mailing of the international search report

24/03/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Süzük, Kerem Güney

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/082161

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102010025313 A1	29-12-2011	NONE	
-----			
US 2012107631 A1	03-05-2012	CN 102468408 A	23-05-2012
		TW 201219520 A	16-05-2012
		US 2012107631 A1	03-05-2012
-----			
US 4323483 A	06-04-1982	CA 1149150 A	05-07-1983
		DE 3066718 D1	29-03-1984
		DK 474980 A	09-05-1981
		EP 0028819 A1	20-05-1981
		IE 50652 B1	11-06-1986
		JP S592398 B2	18-01-1984
		JP S5693396 A	28-07-1981
		US 4323483 A	06-04-1982
-----			
US 4172919 A	30-10-1979	NONE	
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72)発明者 パウォール、メラニー

ドイツ、6 3 4 5 4 ハナウ、ホーホシュテッター ラントストラッセ 1 0 2

(72)発明者 ツィアー、ガブリエル

ドイツ、9 2 6 7 0 ヴィンディッシェッセンバッハ、アイヒェンドルフストラッセ 1 1

(72)発明者 ヘルブスト、カイ

ドイツ、6 1 1 1 8 バド ビルベル、フランクフルター ストラッセ 1 0

Fターム(参考) 4E351 AA07 BB01 BB31 CC11 CC13 CC31 DD04 EE02 EE08 EE13

GG04

4G026 BA01 BA03 BA16 BA17 BB21 BB22 BC01 BC02 BD01 BF01

BF17 BF44 BG05 BH07

5E343 AA23 AA24 BB06 BB24 BB72 CC08 DD02 DD03 ER37