



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108473379 A

(43)申请公布日 2018.08.31

(21)申请号 201680074736.0

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22)申请日 2016.12.21

代理人 徐国栋 林柏楠

(30)优先权数据

15201817.2 2015.12.22 EP

(51)Int.Cl.

G04B 37/02(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.06.20

H01L 21/02(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/082161 2016.12.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/108939 EN 2017.06.29

(71)申请人 贺利氏德国有限责任两合公司

地址 德国哈瑙

(72)发明人 P·贡德尔 A·米里奇

M·鲍沃尔 G·奇尔

K·赫布斯特

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

结合有金属或金属杂化箔的厚膜糊居间的
陶瓷

(57)摘要

描述了一种制备结合有金属箔的陶瓷基材的方法。此外,描述了具有厚膜层的金属陶瓷基材和厚膜糊用于将金属箔结合到陶瓷基材上的用途。

1. 一种制备结构化金属陶瓷基材的方法,其特征在于以下工艺步骤:
 - (1.1) 将厚膜糊施加到陶瓷基材上;
 - (1.2) 将金属箔施加到陶瓷基材的厚膜层上;和
 - (1.3) 通过厚膜层将金属箔与陶瓷基材结合。
2. 一种制备结构化金属陶瓷基材的方法,其特征在于以下工艺步骤:
 - (2.1) 将厚膜糊施加到金属箔上;
 - (2.2) 将陶瓷基材施加到金属箔的厚膜层上;和
 - (2.3) 通过厚膜层将金属箔与陶瓷基材结合。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于所述厚膜糊被连续地或不连续地施加。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于所述金属箔被连续地或不连续地施加。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于通过丝网印刷将所述厚膜糊涂覆到金属箔或陶瓷基材上。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于所述金属箔和/或所述厚膜层在结合到陶瓷基材之前被氧化。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于通过多层印刷将所述厚膜糊施加到基材或金属箔上。
8. 根据权利要求1和3至7所述的方法,其特征在于通过多层涂覆将所述厚膜糊施加到基材上,且所述多层涂层的第一涂层具有用于接触的线。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于所述厚膜糊包含作为金属的铜和任选的 Bi_2O_3 。
10. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于所述厚膜糊包含作为金属的铜和任选的玻璃材料。
11. 根据权利要求9或10所述的方法,其特征在于所述厚膜糊包含40至92重量%,更优选70至92重量%,最优选75至90重量%的铜,各自基于厚膜糊的总重量。
12. 一种金属陶瓷基材,其包含:
 - (a) 陶瓷基材,和在其上提供的
 - (b) 含金属的厚膜层,和在其上提供的
 - (c) 金属箔。
13. 根据权利要求12所述的金属陶瓷基材,其特征在于所述厚膜层和/或所述金属箔是结构化的。
14. 厚膜糊在制备金属陶瓷基材中作为陶瓷基材和金属箔之间的中间层的用途。
15. 根据权利要求14所述的用途,其特征在于所述厚膜糊包含作为金属的铜和任选的 Bi_2O_3 。

结合有金属或金属杂化箔的厚膜糊居间的陶瓷

[0001] 描述

[0002] 本发明涉及制备通过厚膜层结合有金属箔的陶瓷基材的方法。此外,本发明涉及在陶瓷基材和金属箔之间具有特定厚膜层的金属陶瓷基材,以及厚膜糊用于将金属箔结合到陶瓷基材上的用途。

[0003] 在汽车特别是电动车辆或混合动力车辆的功率微电子应用领域中,使用具有高载流能力和高耐用性的电子电路是一种高需求。为此,需要使用具有高载流能力的高导电性材料,例如铜。同时,各种材料应具有高散热能力(散热)。此外,各种材料需要通过键合线进行适当的连接,具有良好的可焊性,并且应该有可能通过无电镀的方式进行氧化保护。

[0004] 在DBC技术中,铜箔通过共晶熔体结合到陶瓷基材上。这种工艺技术存在一些缺点,例如大量不合格品,陶瓷基材和铜箔之间产生空腔,以及对温度变化相对低的抵抗力(在一些热循环后导致分层)。例如在DE 10 2010 025 313A中描述了相应的技术,其中将金属和该金属的氧化物的混合物施加在陶瓷基材上,然后通过DCB工艺将陶瓷基材结合。另一方面,基于厚印刷技术制备的基材也是已知的。这些基材具有生产成本高以及由烧结层的孔隙引起的低电导率和热导率的缺点。

[0005] 从这种现有技术的情况出发,本发明的目的是提供一种避免上述缺点的金属陶瓷基材。

[0006] 在第一方面中,该目的通过用于制备结构化金属陶瓷基材的方法解决,其特征在于以下工艺步骤:

[0007] (1.1) 将厚膜糊施加到陶瓷基材上;

[0008] (1.2) 将金属箔施加到陶瓷基材的厚膜层上;和

[0009] (1.3) 通过厚膜层将金属箔与陶瓷基材结合。

[0010] 在本发明的第二方面中,下面的目的通过一种金属陶瓷基材来解决,其包含:

[0011] (a) 陶瓷基材,和在其上提供的

[0012] (b) 含金属的厚膜层,和在其上提供的

[0013] (c) 金属箔。

[0014] 根据本发明,已经发现,基于厚膜技术可以提供一种用于功率电子领域的基材,其中金属箔通过金属厚膜糊结合在陶瓷基材上(如 Al_2O_3 陶瓷, AlN 陶瓷或 Si_3N_4 陶瓷)。所得到的金属陶瓷基材具有高导电性和耐久性,并且可以以降低的成本生产。

[0015] 首先描述上述制备结构化金属陶瓷基材的方法。由此,根据本发明的方法可以在两个实施方案中进行:

[0016] 所要求保护的方法的第一实施方案

[0017] 在根据本发明第一实施方案的方法中,在第一工艺步骤中将厚膜糊施加到陶瓷基材上。

[0018] 第一方面:不连续地施加厚膜糊

[0019] 在所要求保护的方法的第一方面中,可以将厚膜糊不连续地施加到陶瓷基材上,使得厚膜糊仅施加在陶瓷基材的与成品金属陶瓷基材的预期电子电路对应的那些部分上。

[0020] 在该第一方面中,之后可以将金属箔连续地施加在陶瓷基材的整个厚膜层上。之后,将金属箔与陶瓷基材结合,然后例如通过蚀刻进行结构化。

[0021] 在该第一方面中,金属箔也可以不连续地施加在厚膜层上,仅在陶瓷基材的施加厚膜糊的那些部分上。

[0022] 第二方面:连续地施加厚膜糊

[0023] 在根据本发明方法的另外第二方面中,将厚膜糊连续地施加在陶瓷基材上。

[0024] 在该第二方面中,可以将金属箔连续地施加在陶瓷基材的整个厚膜层上,并且在结合之后例如通过蚀刻将金属箔和厚膜层结构化。

[0025] 在该第二方面中,金属箔也可以不连续地仅施加在陶瓷基材的与成品金属陶瓷基材的预期电子电路对应的那些部分上。在这种情况下,在结合之后例如通过蚀刻将厚膜层结构化。

[0026] 在将厚膜糊施加到陶瓷基材上之后,可以在将金属箔施加到厚膜层上之前将厚膜糊风干。

[0027] 在将厚膜糊施加到陶瓷基材上之后,也可以在施加金属箔之前将厚膜糊烧结。这种烧结工艺可以通过1025℃以下的温度进行。优选地,烧结工艺通过300至1025℃,更优选600至1025℃,更优选900至1025℃,更优选900至小于1025℃,更优选900至1000℃的温度进行。烧结工艺的这种温度特别不通过DCB工艺提供厚膜糊与基材的结合,而是通过已知的厚膜技术在陶瓷基材上提供几乎连续的涂层。因此,该烧结工艺步骤将本发明方法与例如DE 10 2010 025 313 A中描述的方法区分开来,在DE 10 2010 025 313 A的方法中,金属和金属氧化物的混合物在较高温度和DCB条件下结合到陶瓷基材上。在根据本发明的方法中,在进行烧结工艺时不应用这种DCB条件(特别是所需的温度)。在将厚膜糊施加到陶瓷基材上之后,厚膜糊也可以在将金属箔施加到厚膜层上之前风干和烧结。烧结条件如上所述。

[0028] 所施加的厚膜糊的烧结工艺通常在惰性气氛例如氮气气氛下进行。

[0029] 所要求保护的方法的第二实施方案

[0030] 在根据本发明第二实施方案的用于制备结构化金属陶瓷基材的另一改进方法中,所述改进的要求保护的方法包括以下工艺步骤:

[0031] (2.1) 将厚膜糊施加到金属箔上;

[0032] (2.2) 将陶瓷基材施加到金属箔的厚膜层上;和

[0033] (2.3) 通过厚膜层将金属箔与陶瓷基材结合。

[0034] 在这种改进的方法中,可以通过丝网印刷将厚膜糊涂覆到金属箔基材上。

[0035] 在将厚膜糊施加到金属箔上之后,可以在将金属箔施加到陶瓷上之前将厚膜糊风干。

[0036] 在根据本发明的改进方法中,金属箔和厚膜糊在通过厚膜层将金属箔结合到陶瓷基材上之前或之后通过蚀刻来结构化。

[0037] 对于所要求保护的方法的两个实施方案给出以下解释:

[0038] 可以通过多层印刷将厚膜糊施加到基材或金属箔上。如果应用多层涂层的工艺步骤并且将厚膜糊施加到基材上,则多层涂层的第一涂层可以具有用于接触的线。

[0039] 在用于制备结构化金属陶瓷基材的两种方法中,即正常方法和改进方法中,通过焙烧来进行结合步骤(1.3)和/或(2.3)。通常,焙烧在750-1100℃,更优选800-1085℃的温

度下进行。在这些结合步骤中,由于金属箔与由厚膜糊提供的层接触而不与基材接触,因此金属箔基本上不通过应用DCB工艺而通过厚膜糊结合到基材上。

[0040] 在根据本发明方法的两个实施方案中,金属箔在通过厚膜层结合到陶瓷基材上之前可以被氧化。在本发明的另一个实施方案中,金属箔在通过厚膜层结合到陶瓷基材上之前不被氧化。

[0041] 在根据两个实施方案的所要求保护的方法的进一步改进中,厚膜层在将金属箔结合到陶瓷基材上之前可以被氧化。在本发明的另一个实施方案中,厚膜层在将金属箔结合到陶瓷基材上之前不被氧化。

[0042] 将金属箔结合到具有厚膜层的陶瓷基材上的工艺步骤(1.3)和/或(2.3)可以在压力下进行。

[0043] 在根据本发明的两个实施方案中,金属箔优选为铜箔。

[0044] 在本发明的另一方面中,陶瓷可以选自由 Al_2O_3 陶瓷, AlN 陶瓷和 Si_3N_4 陶瓷组成的组。

[0045] 厚膜糊

[0046] 在下文中,更详细地描述可以在根据本发明的两个实施方案的方法中使用的厚膜糊:

[0047] 根据本发明的方法中使用的厚膜糊(在正常方法中或在改进方法中)可以包含作为金属的铜和任选的 Bi_2O_3 。

[0048] 厚膜糊包含优选40-92重量%的铜,更优选40至小于92重量%的铜,更优选70至小于92重量%的铜,最优选75-90重量%的铜,各自基于厚膜糊的总重量。

[0049] 厚膜糊包含优选0至50重量%的 Bi_2O_3 ,更优选1至20重量%的 Bi_2O_3 ,最优选2至15重量%的 Bi_2O_3 ,各自基于厚膜糊的总重量。

[0050] 用于厚膜糊中的铜颗粒具有优选在0.1至20 μm 之间,更优选在1至10 μm 之间,最优选在2至7 μm 之间的中值粒径(d_{50})。

[0051] 任选用于厚膜糊中的 Bi_2O_3 颗粒具有优选小于100 μm ,更优选小于20 μm ,最优选小于10 μm 的中值粒径(d_{50})。

[0052] 在本发明的另一个实施方案中,含金属的厚膜糊可以包含铜和玻璃组分。

[0053] 在同时使用玻璃组分的情况下,厚膜糊中铜的含量可以如上所定义,即优选40-92重量%,更优选40至小于92重量%的铜,更优选70至小于92重量%的铜,最优选75-90重量%的铜,各自基于厚膜糊的总重量。

[0054] 在厚膜糊中使用玻璃组分的情况下,厚膜糊包含优选0至50重量%,更优选1至20重量%,最优选2至15重量%的玻璃组分,各自基于厚膜糊的总重量。

[0055] 在厚膜糊中使用玻璃组分的情况下,铜颗粒可以具有与上面已经提到的相同的中值粒径(d_{50}),即优选在0.1至20 μm 之间,更优选在1至10 μm 之间,最优选在2和7 μm 之间。

[0056] 在厚膜糊中使用玻璃组分的情况下,玻璃组分颗粒可具有小于100 μm ,更优选小于20 μm ,最优选小于10 μm 的中值粒径(d_{50})。

[0057] 含金属的厚膜糊,优选基于铜,除玻璃组分和 Bi_2O_3 外,还可以包含选自由 PbO , TeO_2 , Bi_2O_3 , ZnO , B_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , K_2O , MgO , Na_2O , ZrO_2 和 Li_2O 组成的组的其他组分。

[0058] 在将厚膜糊施加到陶瓷基材上或金属箔上之后,层厚优选为5-150 μm ,更优选20-

125 μm ,最优选30-100 μm 。

[0059] 在本发明的优选实施方案中,厚膜糊中氧化铜的量小于2重量%,更优选小于1.9重量%,更优选小于1.8重量%,更优选小于1.5重量%。

[0060] 金属陶瓷基材

[0061] 另一方面,本发明涉及一种金属陶瓷基材,其包含:

[0062] (a) 陶瓷基材,和在其上提供的

[0063] (b) 含金属的厚膜层,和在其上提供的

[0064] (c) 金属箔。

[0065] 金属箔和/或含金属的厚膜层可以是结构化的。

[0066] 提供到陶瓷基材上的厚膜层优选包含作为金属的铜和任选的 Bi_2O_3 。

[0067] 厚膜糊包含优选40-92重量%的铜,更优选40至小于92重量%的铜,更优选70至小于92重量%的铜,最优选75-90重量%的铜,各自基于厚膜糊的总重量。

[0068] 厚膜糊包含优选0至50重量%的 Bi_2O_3 ,更优选1至20重量%的 Bi_2O_3 ,最优选2至15重量%的 Bi_2O_3 ,各自基于厚膜糊的总重量。

[0069] 用于厚膜糊中的铜颗粒具有优选在0.1至20 μm 之间,更优选在1至10 μm 之间,最优选在2至7 μm 之间的中值粒径(d_{50})。

[0070] 任选用于厚膜糊中的 Bi_2O_3 颗粒的中值粒径(d_{50})优选小于100 μm ,更优选小于20 μm ,最优选小于10 μm 。

[0071] 在本发明的另一个实施方案中,含金属的厚膜糊可以包含铜和玻璃组分。

[0072] 在同时使用玻璃组分的情况下,厚膜糊中铜的含量可以如上所定义,即优选40-92重量%,更优选70至92重量%的铜,最优选75至90重量%的铜,各自基于厚膜糊的总重量。

[0073] 在厚膜糊中使用玻璃组分的情况下,厚膜糊包含优选0至50重量%,更优选1至20重量%,最优选2至15重量%的玻璃组分,各自基于厚膜糊的总重量。

[0074] 在厚膜糊中使用玻璃组分的情况下,铜颗粒可以具有与上面已经提到的相同的中值粒径(d_{50}),即优选在0.1至20 μm 之间,更优选在1至10 μm 之间,最优选在2和7 μm 之间。

[0075] 在厚膜糊中使用玻璃组分的情况下,玻璃组分颗粒可以具有小于100 μm ,更优选小于20 μm ,最优选小于10 μm 的中值粒径(d_{50})。

[0076] 除了玻璃组分和 Bi_2O_3 之外,含金属的厚膜糊还可包含选自由 PbO , TeO_2 , Bi_2O_3 , ZnO , B_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , K_2O , MgO , Na_2O , ZrO_2 和 Li_2O 组成的组的其他组分。

[0077] 厚膜糊的层厚优选为10-150 μm ,更优选为20-125 μm ,最优选为30-100 μm 。

[0078] 金属箔优选为铜箔。

[0079] 在本发明的另一方面中,陶瓷可以选自由 Al_2O_3 陶瓷, AlN 陶瓷和 Si_3N_4 陶瓷组成的组。

[0080] 根据本发明的金属陶瓷基材可以优选根据上述方法制备。

[0081] 另一方面,本发明涉及上述厚膜糊在制备金属陶瓷基材中作为陶瓷基材和金属箔之间的中间层的用途。使用上述厚膜是为了避免在通过热循环操作过程中所得基材和金属箔构成的系统的分层。

[0082] 提供到陶瓷基材上的厚膜层优选包含作为金属的铜和任选的 Bi_2O_3 。

[0083] 厚膜糊包含优选40-92重量%的铜,更优选40至小于92重量%的铜,更优选70至小

于92重量%的铜,最优选75-90重量%的铜,各自基于厚膜糊的总重量。

[0084] 厚膜糊包含优选0至50重量%的 Bi_2O_3 ,更优选1至20重量%的 Bi_2O_3 ,最优选2至15重量%的 Bi_2O_3 ,各自基于厚膜糊的总重量。

[0085] 用于厚膜糊中的铜颗粒具有优选在0.1至20 μm 之间,更优选在1至10 μm 之间,最优选在2至7 μm 之间的中值粒径(d_{50})。

[0086] 任选用于厚膜糊中的 Bi_2O_3 颗粒具有优选小于100 μm ,更优选小于20 μm ,最优选小于10 μm 的中值粒径(d_{50})。

[0087] 在本发明的另一个实施方案中,含金属的厚膜糊可以包含铜和玻璃组分。

[0088] 在同时使用玻璃组分的情况下,厚膜糊中铜的含量可以如上所定义,即优选40-92重量%,更优选70至92重量%的铜,最优选75至90重量%的铜,各自基于厚膜糊的总重量。

[0089] 在厚膜糊中使用玻璃组分的情况下,厚膜糊包含优选0至50重量%,更优选1至20重量%,最优选2至15重量%的玻璃组分,各自基于厚膜糊的总重量。

[0090] 在厚膜糊中使用玻璃组分的情况下,铜颗粒可以具有与上面已经提到的相同的中值粒径(d_{50}),即优选在0.1至20 μm 之间,更优选在1至10 μm 之间,最优选在2和7 μm 之间。

[0091] 在厚膜糊中使用玻璃组分的情况下,玻璃组分颗粒可以具有小于100 μm ,更优选小于20 μm ,最优选小于10 μm 的中值粒径(d_{50})。

[0092] 除了玻璃组分和 Bi_2O_3 之外,含金属的厚膜糊还可包含选自 PbO , TeO_2 , Bi_2O_3 , ZnO , B_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , CaO , K_2O , MgO , Na_2O , ZrO_2 和 Li_2O 组成的组的其他组分。

[0093] 厚膜糊的层厚优选为10-150 μm ,更优选为20-125 μm ,最优选为30-100 μm 。

[0094] 金属箔优选为铜箔。

[0095] 就以下实施例更详细地描述本发明:

[0096] 从以下玻璃组合物(以重量%计)开始制备厚膜糊料:

[0097]

玻 璃	d_{50} (μm)	Tg (DSC , $^{\circ}\text{C}$)	SiO_2	ZnO	B_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	ZrO_2	Li_2O
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

[0098] 赋形剂制剂

[0099]

Texanol[重量%]	丁基二甘醇二甲醚	丙烯酸类树脂
43	23	34

[0100] 糊制剂

[0101]

糊	Cu粉[重量%] (d ₅₀ 为4.7μm)	玻璃类型; [重量%]	赋形剂[重量%]	Bi ₂ O ₃ [重量%](d ₅₀ 为4.3μm)
A	86	A; 3	11	-

[0102]

B	86	B; 3	11	-
C	86	C; 3	11	-
D	86	-	11	3

[0103] 由这些糊制剂开始,通过将糊以40μm的厚度印刷在Al₂O₃陶瓷基材上来制备陶瓷金属基材。将糊在110℃的烘箱中干燥10分钟,并在950℃下烧结10分钟,然后将300μm厚的Cu箔施加到干燥过的糊上,并将该复合物在1040℃下焙烧150分钟。

[0104] 为了比较,由相同的陶瓷基材和相同的Cu箔开始制备陶瓷金属基材,其与使用糊的实施例相同,但是使用标准的DCB方法,其中结合温度为1063℃,持续240分钟。

[0105] 成品金属陶瓷基材经受热循环(在-40℃下15分钟,15秒转移时间,在+150℃下15分钟)。测试结果可以在下表中看到。

[0106]

金属陶瓷基材	糊	在分层前热循环的#
1	A	1550
2	B	2470
3	C	3040
4	D	2850
5	没有糊,标准DCB方法	100