



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119501220 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 25

(21) 申请号 202411797765.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2021.02.10

B23K 1/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

B23K 35/30 (2006.01)

2020-024184 2020.02.17 JP

B23K 101/42 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

202180007559.5 2021.02.10

(71) 申请人 株式会社东芝

地址 日本

申请人 东芝高新材料公司

(72) 发明人 米津麻纪 末永诚一 藤泽幸子

佐野孝

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 白丽

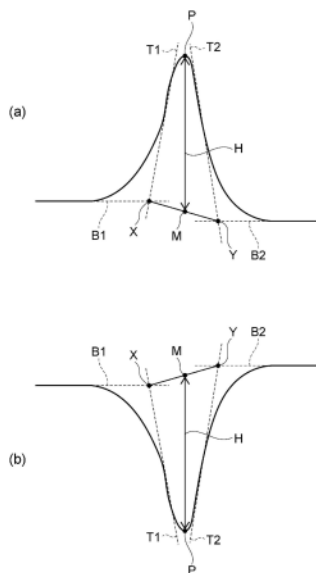
权利要求书2页 说明书12页 附图10页

(54) 发明名称

接合体的制造方法

(57) 摘要

本申请涉及接合体的制造方法。根据实施方式，其特征在于，对于用于将陶瓷基板与金属板接合的钎料，在通过差示扫描量热计 (DSC) 来测定DSC曲线时，在升温工序的550°C ~ 700°C的范围内具有吸热峰。此外，钎料优选含有Ag、Cu及Ti。此外，钎料优选在升温工序的550°C ~ 650°C的范围内具有2个以上的吸热峰。



1. 一种接合体的制造方法,其使用钎料来将陶瓷基板与铜板进行加热接合,其中,在以所述钎料含有的原料的合计为100质量%时,所述钎料含有20质量%~60质量%的Ag、15质量%~40质量%的Cu、合计为1质量%~15质量%的Ti或TiH<sub>2</sub>中的1种或2种、1质量%~50质量%的Sn或In中的任1种,

Ag的平均粒径D<sub>50</sub>小于Cu的平均粒径D<sub>50</sub>,

Ag的平均粒径D<sub>50</sub>小于Sn或In的平均粒径D<sub>50</sub>,

所述钎料在通过差示扫描量热计(DSC)来测定DSC曲线时,在升温工序的550°C~700°C的范围内具有吸热峰。

2. 根据权利要求1所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述钎料的Ag与Cu的质量比为1.3以下。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述钎料的Sn与Ag的质量比或者In与Ag的质量比为0.25以上。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述钎料在通过差示扫描量热计(DSC)来测定DSC曲线时,在所述升温工序的140°C~300°C的范围内具有吸热峰或放热峰中的一者或两者。

5. 根据权利要求3所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述钎料在通过差示扫描量热计(DSC)来测定DSC曲线时,在所述升温工序的140°C~300°C的范围内具有吸热峰或放热峰中的一者或两者。

6. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在于,Ag的平均粒径D<sub>50</sub>为3.0μm以下,Cu的平均粒径D<sub>50</sub>为6.0μm以下,Sn或In的平均粒径D<sub>50</sub>为6.0μm以下。

7. 根据权利要求5所述的接合体的制造方法,其特征在于,Ag的平均粒径D<sub>50</sub>为3.0μm以下,Cu的平均粒径D<sub>50</sub>为6.0μm以下,Sn或In的平均粒径D<sub>50</sub>为6.0μm以下。

8. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述加热接合的接合温度为800°C以下。

9. 根据权利要求7所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述加热接合的接合温度为800°C以下。

10. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述加热接合的接合温度比所述升温工序的处于550°C~650°C的范围内最大的吸热峰的温度高,

所述接合温度与所述最大的吸热峰的所述温度之差为50°C~100°C。

11. 根据权利要求7所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述加热接合的接合温度比所述升温工序的处于550°C~650°C的范围内最大的吸热峰的温度高,

所述接合温度与所述最大的吸热峰的所述温度之差为50°C~100°C。

12. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述钎料在所述升温工序的550°C~650°C的范围内具有2个以上的所述吸热峰。

13. 根据权利要求11所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述钎料在所述升温工序的550°C~650°C的范围内具有2个以上的所述吸热峰。

14. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在于,所述升温工序

的处于550°C ~ 650°C的所述吸热峰大于所述升温工序的处于700°C以上的吸热峰。

15. 根据权利要求13所述的接合体的制造方法,其特征在於,所述升温工序的处于550°C ~ 650°C的所述吸热峰大于所述升温工序的处于700°C以上的吸热峰。

16. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在於,在所述升温工序的450°C ~ 520°C的范围内具有吸热峰。

17. 根据权利要求15所述的接合体的制造方法,其特征在於,在所述升温工序的450°C ~ 520°C的范围内具有吸热峰。

18. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在於,  
所述陶瓷基板为氮化硅基板,  
所述铜板的厚度为0.3mm以上。

19. 根据权利要求17所述的接合体的制造方法,其特征在於,  
所述陶瓷基板为氮化硅基板,  
所述铜板的厚度为0.3mm以上。

20. 根据权利要求1或权利要求2所述的接合体的制造方法,其特征在於,所述陶瓷基板的尺寸为纵200mm以上、横200mm以上。

21. 根据权利要求19所述的接合体的制造方法,其特征在於,所述陶瓷基板的尺寸为纵200mm以上、横200mm以上。

## 接合体的制造方法

[0001] 本申请是申请日为2021年02月10日、发明名称为“钎料、接合体、陶瓷电路基板及接合体的制造方法”的中国申请号为202180007559.5的分案申请。

### 技术领域

[0002] 后述的实施方式涉及钎料、接合体、陶瓷电路基板及接合体的制造方法。

### 背景技术

[0003] 陶瓷基板与铜板的接合体作为搭载半导体元件等的电路基板来使用。在国际公开第2018/021472号公报(专利文献1)中公开了将陶瓷基板与铜板接合而成的陶瓷铜电路基板。在专利文献1中,在接合层中使用了含有Ag、Cu、Ti等的钎料。此外,通过控制接合层的纳米压痕硬度而提高了TCT特性。在专利文献1中,通过使接合层中存在AgTi晶体或TiC而控制了纳米压痕硬度。在专利文献1中,通过控制纳米压痕硬度而提高了接合强度和TCT特性。

[0004] 在专利文献1中,以接合温度780~850°C的高温进行了接合。若接合温度高,则接合设备的负担增加。此外,在高温的接合中,对陶瓷基板或铜板施加了热应力。热应力的负载会成为陶瓷铜电路基板的变形的原因。因此,要求更低的温度下的接合。

[0005] 例如,在国际公开第2018/199060号公报(专利文献2)中,公开了以接合温度720~800°C接合而成的陶瓷铜电路基板。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2018/021472号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2018/199060号公报

[0010] 专利文献3:日本专利第5720839号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 专利文献2由于接合温度比专利文献1低,因此实现了热应力的缓和。其另一方面,专利文献2由于以使Ag向铜板中扩散为目的,因此接合钎料中的Ag量多。因此,成本的负担大。例如,在日本专利第5720839号公报(专利文献3)中公开了CuSnTi钎料。通过不含Ag的钎料,实现了在650°C下接合。然而,在专利文献3中,由于对Ti材进行溅射,因此不适于大型基板。

[0013] 本发明是用于应对这样的问题的发明,是用于提供能够在低温下接合的钎料的发明。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 实施方式所涉及的钎料是用于将陶瓷基板与金属板进行接合的钎料。钎料的特征在于,在通过差示扫描量热计(DSC)来测定DSC曲线时,在升温工序的550°C~700°C的范围内具有吸热峰。

## 附图说明

- [0016] 图1是例示出DSC曲线的示意图。
- [0017] 图2是用于说明DSC曲线中的峰高的算出方法的图。
- [0018] 图3是用于测定DSC图表的温度程序。
- [0019] 图4是实施例1的升温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。
- [0020] 图5是实施例1的降温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。
- [0021] 图6是比较例1的升温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。
- [0022] 图7是比较例1的降温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。
- [0023] 图8是实施例2的升温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。
- [0024] 图9是实施例2的降温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。
- [0025] 图10是实施例3的升温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。
- [0026] 图11是实施例3的降温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。
- [0027] 图12是实施例4的升温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。
- [0028] 图13是实施例4的降温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。
- [0029] 图14是实施例5的升温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。
- [0030] 图15是实施例5的降温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。
- [0031] 图16是表示使用了实施方式所涉及的钎料的接合体的一个例子的图。
- [0032] 图17是表示使用了实施方式所涉及的钎料的陶瓷电路基板的一个例子的图。
- [0033] 图18是表示使用了实施方式所涉及的钎料的陶瓷电路基板的一个例子的图。
- [0034] 图19是表示使用了实施方式所涉及的钎料的陶瓷电路基板的一个例子的图。

## 具体实施方式

[0035] 在一实施方式中,用于将陶瓷基板与铜板进行接合的钎料含有Ag、Cu及Ti。其特征在于,在对钎料通过差示扫描量热计(DSC)来测定DSC曲线时,在升温工序的550°C~700°C的范围内具有吸热峰。

[0036] 实施方式所涉及的钎料是用于将陶瓷基板与金属板进行接合的钎料。作为陶瓷基板,可列举出氮化硅基板、氮化铝基板、氧化铝基板、阿卢西尔高硅耐热铝合金基板等。阿卢西尔高硅耐热铝合金基板为氧化铝与氧化锆混合而得到的基板。作为金属板,可列举出铜板、铝板等。铜板并不限于纯铜板,也可以是铜合金板。作为铜板,可列举出JIS-H-3100中所示的铜板。其中,优选无氧铜(铜纯度为99.96wt%以上)。

[0037] 钎料优选活性金属钎料。活性金属为选自Ti(钛)、Zr(锆)及Hf(铪)中的1种。使用了活性金属钎料的接合方法被称为活性金属接合法。在活性金属中,优选Ti。Ti为比Zr及Hf更活泼的金属。此外,Ti的成本比Zr及Hf廉价。活性金属并不限于金属单质,也可以作为化合物而添加到钎料中。作为化合物,可列举出氢化物、氧化物、氮化物等。

[0038] 将使用了活性金属钎料的接合法称为活性金属接合法。活性金属接合法是通过在陶瓷基板与金属板之间配置活性金属钎料并进行加热接合来制造接合体的方法。通过加热接合,活性金属钎料成为接合层。即,活性金属钎料对应于接合前的钎料。接合层表示接合后的状态。

[0039] 在活性金属接合法中,活性金属与陶瓷发生反应,形成反应层。在使用了Ti(钛)作

为活性金属的情况下, Ti与陶瓷基板反应而形成Ti反应层。在使用了氮化物系陶瓷基板的情况下, 形成以氮化钛(TiN)作为主要成分的Ti反应层。此外, 在使用了氧化物系陶瓷基板的情况下, 形成以氧化钛(TiO<sub>2</sub>)作为主要成分的Ti反应层。需要说明的是, 氮化物系陶瓷基板是指氮化硅基板、氮化铝基板。氧化物系陶瓷基板是指氧化铝基板、阿卢西尔高硅耐热铝合金基板。此外, 活性金属钎料层的一部分也可以通过加热接合而扩散到金属板中。

[0040] 钎料优选含有选自Ag(银)、Cu(铜)、Sn(锡)、In(铟)及C(碳)中的1种或2种以上作为除活性金属以外的成分。Ag或Cu是成为钎料的母材的成分。此外, Sn或In具有降低钎料的熔点的效果。此外, C具有控制钎料的流动性、或者与其它成分反应来控制接合层的组织的效果。因此, 作为钎料的成分, 可列举出Ag-Cu-Ti、Ag-Cu-Sn-Ti、Ag-Cu-Ti-C、Ag-Cu-Sn-Ti-C、Ag-Ti、Cu-Ti、Ag-Sn-Ti、Cu-Sn-Ti、Ag-Ti-C、Cu-Ti-C、Ag-Sn-Ti-C、Cu-Sn-Ti-C。也可以使用In来代替Sn。也可以使用Sn和In这两者。也可以使用Bi(铋)、Sb(锑)、Ga(镓)等低熔点金属来代替Sn或In。

[0041] 首先, 对钎料通过差示扫描量热计(Differential scanning calorimetry:DSC)来测定DSC曲线。差示扫描量热计对试样给予热并测定吸热反应或放热反应的有无。如果发生吸热反应或放热反应, 则在DSC曲线中产生峰。负方向的峰表示吸热反应。正方向的峰表示放热反应。吸热反应表示引起了试样的熔化、分解等。放热反应表示试样的构成元素彼此发生反应而形成化合物(包含合金化)或凝固。获知峰越大, 则反应热越大。这里, 将负方向的峰称为吸热峰, 将正方向的峰称为放热峰。此外, 将峰的顶点称为峰顶。将峰的极大点与极小点之差称为峰高。

[0042] 图1是例示出DSC曲线的示意图。

[0043] 图1中, 横轴表示温度(°C), 纵轴表示热通量(mW/mg)。在图1的例子中, 在300°C下, 产生了正方向的峰。这表示在300°C下发生了放热反应。此外, 在600°C下, 产生了负方向的峰。这表示在600°C下发生了吸热反应。

[0044] 图2(a)及图2(b)是用于说明DSC曲线中的峰高的算出方法的图。

[0045] 在图2(a)中, 例示出正方向的峰。在图2(b)中, 例示出负方向的峰。如图2(a)及图2(b)中所示的那样, 在峰左(朝向纸面时的左)生成基线延长线B1。基线延长线B1是从峰左的根部(所谓的峰起点)起的水平线。在峰左侧面作为最长顺延的直线而生成切线T1。生成基线延长线B1与切线T1的交点X。在峰右(朝向纸面时的右)生成基线延长线B2。基线延长线B2是从峰右的根部(所谓的峰终点)起的水平线。在峰右侧面作为最长顺沿的直线而生成切线T2。生成基线延长线B2与切线T2的交点Y。生成将交点X与交点Y连结的X-Y直线与从峰顶P向横轴垂直向下的线的交点M。将交点M与峰顶P之间的距离规定为峰高H。这里, 在升温时及降温时, 将峰高H为0.01mW/mg以上的图形抽出作为峰。

[0046] 例如, 吸热峰由于为负方向, 因此上升、下降、上升。吸热峰成为极大点→极小点→极大点。该极小点(下降最低的部位)成为峰顶。此外, 将极小点的处于低温侧及高温侧的极大点中较大的值设定为最极大点。峰高成为从最极大点减去极小点而得到的值。

[0047] 放热峰由于为正方向, 因此下降、上升、逐渐下降。放热峰成为极小点→极大点→极小点。该极大点(上升最高的部位)成为峰顶。此外, 将极大点的处于低温侧及高温侧的极小点中较大的值设定为最极小点。峰高成为从极大点减去最极小点而得到的值。

[0048] 需要说明的是, 吸热峰(负方向的峰)的终点有时也在放热峰(正方向的峰)中见

到,但这里作为放热峰进行计数。此外,设定为也可以画基线延长线来求出各自的峰。

[0049] 图3表示用于测定DSC曲线的温度程序。在图3中,横轴表示时间(分钟),纵轴表示温度(°C)。升温工序从常温以升温速度5°C/min升温至500°C为止。接着,升温工序将500°C保持60分钟。接着,升温工序以升温速度5°C/min升温至845°C为止。之后,845°C的温度被保持30分钟。降温工序从845°C以降温速度5°C/min降温至常温为止。

[0050] 此外,作为DSC,可以使用NETZSCH公司制TGA-DSC同时热分析装置STA449-F3-Jupiter或具有与其同等的性能的装置。此外,测定是在氧化铝容器中滴加适量钎料且在Ar(氩)气流中进行。需要通过在Ar气氛中进行测定来防止钎料与气氛发生反应。此外,Ar气流的流量设定为:试样侧20ml/分钟、冷却侧200ml/分钟。需要说明的是,滴加的量(mg)用天平来测定。通过上述方法,测定100°C~845°C的范围的DSC曲线。即,所谓DSC曲线是使用DSC而得到的相对于温度的热通量变化进行标绘而得到的曲线。此外,DSC曲线的纵轴中记载的DSC表示通过DSC而测得的热通量(heat flux)。

[0051] 此外,优选测定进行接合工序之前的钎料的DSC曲线。在从接合体的状态测定DSC曲线的情况下,使用从接合体中切分出接合层而得到的试样进行测定。

[0052] 接合体中的接合层存在于陶瓷基板与金属板之间。在制备从接合体中切分出接合层而得到的试样的情况下,使得不包含陶瓷基板和金属板。存在于陶瓷基板表面的Ti反应层可以包含于接合层中。在陶瓷基板与Ti反应层的边界处难以切断的情况下,Ti反应层的一部分也可以包含于试样中。

[0053] 此外,活性金属钎料一边扩散到金属板中一边逐渐被接合。在制备从接合体中切分出接合层而得到的试样的情况下,使得不包含扩散到金属板中的区域。即,仅将接合层部分设定为测定试样。

[0054] 例如,若使用Ag-Cu-Ti系活性金属钎料来接合铜板,则钎料逐渐扩散到铜板中。由于在钎料成分中使用了Cu,因此有可能变得难以判别接合层与铜板的边界。因此,将从Ti反应层朝向铜板为20 $\mu$ m以内设定为边界。此外,切出的试样设定为1g。

[0055] 实施方式所涉及的钎料的特征在于,在升温工序的550°C~700°C的范围内具有吸热峰。

[0056] 图4表示实施例1的升温工序中的DSC曲线。图4中,横轴表示温度(°C),纵轴表示热通量(mW/mg)。将热通量记载为DSC。图4示出100°C~845°C的DSC曲线中450°C以上的范围。此外,在实施方式中,将峰高为0.01mW/mg以上的图形作为峰进行计数。

[0057] 图4中,在498°C、606°C、671°C、713°C下检测到吸热峰。此外,在581°C、619°C下检测到放热峰。此外,虽然未图示,但如表3中所示的那样,在172°C、498°C下也检测到吸热峰。同样地,在224°C下检测到放热峰。

[0058] 图4中,在升温工序的550°C~700°C的范围内,检测到2个吸热峰。吸热反应表示引起了钎料的熔化、分解等。550°C~700°C的范围内的吸热峰的产生表示在该温度范围内引起了钎料的熔化。钎料的熔化表示发生了接合反应。

[0059] 处于550~700°C的吸热峰中至少一个的峰高优选为0.04mW/mg以上。峰高表示反应的大小。通过具有大的吸热峰,能够进行该温度范围内的接合。因此,峰高优选为0.04mW/mg以上、进而优选为0.07mW/mg以上。

[0060] 钎料优选含有Ag(银)、Cu(铜)及Ti(钛)。含有Ag、Cu及Ti的钎料为活性金属钎料的

一种。活性金属钎料能够将陶瓷基板与铜板牢固地接合。通过钎料在升温工序的550~700℃下具有吸热峰,能够将接合温度设定为800℃以下。

[0061] 此外,钎料优选在升温工序的550℃~650℃的范围内具有2个以上的吸热峰。即使吸热峰为一个,也能够接合。所谓具有2个以上的吸热峰表示在多个阶段发生了熔化反应。通过在多个阶段发生熔化,接合层发生变化,反应进展。此外,550~650℃的吸热峰中至少一个的峰高优选为0.04mW/mg以上。

[0062] 此外,在将升温工序的处于550~650℃的吸热峰与处于700℃以上的吸热峰进行比较时,优选处于550~650℃的吸热峰更大。即,升温工序的处于550~650℃的吸热峰的峰高大于升温工序的处于700℃以上的吸热峰的峰高。在550~650℃的范围内具有2个以上的吸热峰的情况下,将其中的最大的峰作为基准。此外,在700℃以上具有2个以上的吸热峰的情况下,将其中峰高最大的峰作为基准。将峰高最大的峰称为最大峰。

[0063] 所谓处于550~650℃的吸热峰更大表示在700℃以上时未引起大的熔化反应。此外,在比较峰高之比时,其比优选为2以上。比以(处于550~650℃的最大的吸热峰的峰高)/(处于700℃以上的最大的吸热峰的峰高)来表示。若峰比为2以上,则可以说在550~650℃的范围内主要的熔化反应完成。此外,处于700℃以上的吸热峰的峰高越小越好。最优选在700℃以上没有吸热峰。处于700℃以上的吸热峰越小,表示越没有引起熔化反应。换言之,处于700℃以上的吸热峰越小,表示在700℃以下、进而550~650℃下熔化反应越大致完成。

[0064] 钎料优选在升温工序中在450℃~520℃的范围内具有吸热峰。此外,在450℃~520℃的范围内吸热峰的峰高优选为0.07mW/mg以上。在通过添加TiH<sub>2</sub>(氢化钛)而使钎料中含有Ti的情况下,在450~520℃的范围内,发生分解成Ti和H的反应。该分解反应成为吸热反应的主体。分解后的氢具有除去钎料中的氧或使金属成分活化的效果。需要说明的是,在以Ti单质等氢化物以外进行添加的情况下,该吸热峰也可以没有。

[0065] 钎料优选在升温工序的DSC曲线中在140℃~300℃的范围内具有吸热峰或放热峰中的一者或两者。此外,140℃~300℃的范围内的吸热峰或放热峰中的任一者的峰高优选为0.04mW/mg以上。图10表示实施例3的升温工序的DSC曲线。图10示出100℃~845℃的DSC曲线中550℃以下的范围。如后述的表3中所示的那样,在172℃、220℃下具有吸热峰。此外,在217℃、232℃下检测到放热峰。

[0066] 为了在升温工序的140℃~300℃的范围内产生吸热峰或放热峰,优选使钎料中含有Sn(锡)。例如,若使Ag-Cu-Ti系钎料中含有Sn,则通过Sn的熔化而发生吸热反应,通过SnAg化合物或SnCu化合物的形成而发生放热反应。通过在比550~650℃的吸热反应(熔融反应)低的温度下产生吸热峰或放热峰,能够多段地促进反应。因此,能够缓和热应力。

[0067] 特别优选具有放热峰。此外,放热峰的高度优选为0.04mW/mg以上。这表示形成SnAg化合物或SnCu化合物的反应充分地进行。因此,放热峰的高度优选为0.04mW/mg以上、进而优选为0.05mW/mg以上。

[0068] 在降温工序的DSC曲线中,优选140℃~300℃的范围内的峰小。所谓在降温工序中140℃~300℃的范围内的峰小表示基本未引起形成SnAg化合物或SnCu化合物的反应。即,表示在升温工序中充分地促进了形成SnAg化合物或SnCu化合物的反应。需要说明的是,所谓峰小是指未检测到峰或峰高低于0.04mW/mg。最优选在降温工序的DSC曲线中在140℃~300℃的范围内未检测到峰。图11中示出了实施例3的降温工序的DSC曲线。图11示出了100

°C ~ 845°C的DSC曲线中550°C以下。此外,如后述的表3中所示的那样,在实施例3的降温工序的DSC曲线中,在140°C ~ 300°C的范围内未检测到峰。

[0069] 此外,优选在降温工序的400°C ~ 700°C下具有放热峰。此外,降温工序中的放热峰的最大峰优选处于500 ~ 650°C的范围内。降温工序的放热峰通过接合层的化合物(合金)形成或凝固而产生。在熔化的钎料凝固时产生的热应力最大。因为在形成接合界面之后,因热膨胀率不同的界面彼此被拘束,从而在冷却时产生起因于热膨胀差的应力。降温工序中的放热峰的最大峰低于500°C时,有可能凝固温度过低而接合的可靠性降低。另一方面,若超过650°C而高,则有可能热应力变得过大。

[0070] 降温工序中的放热峰的最大峰处于500 ~ 650°C的范围内是重要的。通过至降温工序的500°C为止完成凝固反应,能够缓和热应力。所完成的接合体的接合层没有必要完全为熔融组织,也可以是部分地熔融的组织。部分地熔融的接合层成为熔融组织与未熔融组织混合存在的层。未熔融组织也称为熔融分离的组织。

[0071] 此外,降温工序的400°C ~ 700°C的放热峰的峰顶的产生温度优选比升温工序的400°C ~ 700°C的吸热峰的峰顶的产生温度低10°C以上。通过降低降温工序中的峰顶的温度,能够抑制降温工序中的热应力的产生。

[0072] 此外,钎料优选在降温工序的DSC曲线中在450°C ~ 520°C的范围内具有放热峰。放热峰为正向的峰。升温工序的450 ~ 520°C的范围内的吸热峰主要起因于TiH<sub>2</sub>的分解反应。与此相对,降温工序中的放热峰起因于用于接合层的凝固或形成Ti化合物的放热反应。作为Ti化合物,可列举出TiN(氮化钛)、AgTi、CuTi、TiC等。Ti为活泼性的金属。与在接合层中以Ti单质存在相比,作为Ti化合物存在时,接合性更稳定。

[0073] 图5表示实施例1的降温工序的DSC曲线。图5表示450°C以上的范围。在图5中,在477°C、602°C、644°C、688°C下检测到放热峰。在降温工序的DSC曲线中,在140°C ~ 300°C的范围内未检测到峰。这表示在升温工序中促进了SnAg或SnCu的形成。此外,在降温工序中在500 ~ 650°C下检测到放热峰的最大峰。

[0074] 此外,钎料组成优选含有0质量% ~ 75质量%的Ag(银)、15质量% ~ 85质量%的Cu(铜)、1质量% ~ 15质量%的Ti(钛)或TiH<sub>2</sub>(氢化钛)。此外,在使用Ti和TiH<sub>2</sub>这两者的情况下,合计设定为1质量% ~ 15质量%的范围内。此外,在使用Ag和Cu两者的情况下,优选Ag为20 ~ 60质量%、Cu为15 ~ 40质量%。

[0075] 钎料组成根据需要也可以含有1质量% ~ 50质量%的Sn(锡)或In(铟)中的1种或2种。此外,Ti或TiH<sub>2</sub>的含量优选为1质量% ~ 15质量%、进而优选为1质量% ~ 6质量%。若Ti的含量为6质量%以下,则通过与Sn或In的组合,变得容易在550 ~ 650°C的范围内产生2个以上的吸热峰。此外,设定为也可以根据需要含有0.1质量% ~ 2质量%的C(碳)。

[0076] 关于钎料组成的比率,将混合的原料的合计以100质量%进行计算。例如,在由Ag、Cu、Ti这3种构成的情况下,成为Ag+Cu+Ti=100质量%。此外,在由Ag、Cu、TiH<sub>2</sub>、In这4种构成的情况下,成为Ag+Cu+TiH<sub>2</sub>+In=100质量%。此外,在由Ag、Cu、Ti、Sn、C这5种构成的情况下,成为Ag+Cu+Ti+Sn+C=100质量%。

[0077] 钎料组成中的质量比Ag/Cu优选为1.3以下。升温工序中的550 ~ 700°C的吸热峰是使钎料成分熔化而生成液相的反应。一般的活性金属钎料中的质量比Ag/Cu为2.3(=7/3)。该比率是为了制作AgCu共晶。若质量比Ag/Cu为2.3,则在550 ~ 700°C下不会形成吸热峰。这

是由于液相生成温度变高。

[0078] 钎料组成中的质量比Sn/Ag优选为0.25以上。此外,质量比In/Ag优选为0.25以上。通过设定为该范围,能够在升温工序的140~300°C下形成放热峰。升温工序的140~300°C的峰表示Sn熔化的吸热反应和形成SnAg或SnCu的放热反应。通过增加SnAg或SnCu的形成量,能够将液相生成温度设定为600°C附近。由此,能够增大550~700°C的吸热峰。使用In等低熔点金属来替换Sn也是同样的。

[0079] C(碳)具有降低降温工序中的接合层的凝固温度的效果。由此,降温工序的400°C~700°C的放热峰的峰顶的产生温度可以比升温工序中的400°C~700°C的吸热峰的峰顶的产生温度低10°C以上。

[0080] 作为钎料的原料的Ag粉末的平均粒径 $D_{50}$ 优选为3.0 $\mu\text{m}$ 以下、进而优选为2.0 $\mu\text{m}$ 以下。Cu粉末的平均粒径 $D_{50}$ 优选为6.0 $\mu\text{m}$ 以下、进而优选为4.0 $\mu\text{m}$ 以下。Ti粉末或TiH<sub>2</sub>粉末的平均粒径 $D_{50}$ 优选为6.0 $\mu\text{m}$ 以下、进而优选为4.0 $\mu\text{m}$ 以下。Sn粉末或In粉末的平均粒径 $D_{50}$ 优选为6.0 $\mu\text{m}$ 以下、进而优选为4.0 $\mu\text{m}$ 以下。C粉末的平均粒径 $D_{50}$ 优选为6.0 $\mu\text{m}$ 以下、进而优选为4.0 $\mu\text{m}$ 以下。

[0081] 优选Ag粉末的平均粒径 $D_{50}$ <Cu粉末的平均粒径 $D_{50}$ 。优选Ag粉末的平均粒径 $D_{50}$ <Sn粉末或In粉末的平均粒径 $D_{50}$ 。优选Cu粉末的平均粒径 $D_{50}$ <Sn粉末或In粉末的平均粒径 $D_{50}$ 。通过减小Ag粉末的粒径,能够增大Ag粉末与其它粉末的接触比例。由此,能够增大550~700°C的吸热峰。或者,能够增大140~300°C的吸热峰或放热峰。

[0082] 以上那样的钎料适于将陶瓷基板与金属板接合而成的接合体。

[0083] 作为陶瓷基板,可列举出氮化硅基板、氮化铝基板、氧化铝基板、阿卢西尔高硅耐热铝合金基板等。陶瓷基板的厚度优选为0.1mm~1mm。基板厚度低于0.1mm时,有可能强度降低。此外,若比1mm厚,则陶瓷基板变成热电阻体,有可能陶瓷铜电路基板的散热性降低。

[0084] 氮化硅基板优选具有600MPa以上的三点弯曲强度。此外,氮化硅基板优选具有80W/m·K以上的热导率。通过提高氮化硅基板的强度,能够减小基板厚度。因此,氮化硅基板的三点弯曲强度优选为600MPa以上、进而优选为700MPa以上。能够将氮化硅基板的基板厚度减薄至0.40mm以下、进而0.30mm以下。

[0085] 氮化铝基板的三点弯曲强度为300~450MPa左右。其另一方面,氮化铝基板的热导率为160W/m·K以上。氮化铝基板由于强度低,因此基板厚度优选为0.60mm以上。

[0086] 氧化铝基板虽然为300~450MPa左右的三点弯曲强度,但是廉价的。阿卢西尔高硅耐热铝合金基板的三点弯曲强度高达550MPa左右,但热导率为30~50W/m·K左右。

[0087] 作为陶瓷基板,优选氮化硅基板。由于氮化硅基板的强度高,因此即使接合了厚的铜板,也能够得到优异的可靠性。

[0088] 作为金属板,可列举出铜板、铝板等。此外,金属板优选为铜板。铜板优选具有0.6mm以上的厚度。铜板的热导率为400W/m·K左右。通过增厚铜板,能够提高电路基板的散热性。因此,铜板的厚度优选为0.6mm以上、进而优选为0.8mm以上。此外,氮化硅基板由于具有高强度,因此即使接合了厚的铜板,也能够得到优异的可靠性。换言之,将基板厚度为0.40mm以下、三点弯曲强度为600MPa以上的氮化硅基板与厚度为0.6mm以上的铜板接合而成的氮化硅铜电路基板为优选的组合。

[0089] 根据实施方式所涉及的接合体的制造方法,能够将接合温度设定为800°C以下。此

外,能够在钎料的升温工序中的存在于550~650°C的吸热峰的最大峰温度以上进行接合。即,接合温度为升温工序中的存在于550~650°C的吸热峰的最大峰温度以上。接合温度与该最大峰温度之差优选为50°C~100°C。如上所述,钎料优选在550~650°C下具有吸热峰。例如,如果最大的吸热峰为600°C,则优选将650~700°C的范围内设定为接合温度。需要说明的是,即使是该情况下,也能够以高于700°C的温度进行接合。另一方面,接合温度变得越高,则热应力变得越大。所谓热应力是不仅伴随钎料的反应、凝固、还伴随铜板的晶粒生长等的变形。通过降低接合温度,能够降低热应力。通过降低热应力,能够降低陶瓷基板与铜板的接合体的翘曲。此外,若对接合体的金属板赋予电路形状,则成为陶瓷电路基板。对于电路形状的赋予,可以使用蚀刻工序。

[0090] 若增厚铜板,则起因于铜板的热应力变大。此外,通过增大陶瓷基板的尺寸,能够进行多件同时加工。所谓多件同时加工是将大型的接合体切断而得到小的接合体的方法。还有将接合体分割的方法或将陶瓷电路基板分割的方法。为了容易进行分割,也可以实施切片加工。

[0091] 根据实施方式的接合体,即使将陶瓷基板尺寸大型化至纵200mm以上、横200mm以上,也能够降低接合体的翘曲。因此,能够谋求陶瓷基板尺寸的大型化与铜板的厚化的兼顾。特别是通过将氮化硅基板的强度设定为600MPa以上,从而即使将基板厚度减薄至0.40mm以下,也能够降低接合体的翘曲。

[0092] 此外,接合的铜板也可以预先加工成电路形状,也可以为整面铜板。整面铜板在接合之后被蚀刻。也可以在陶瓷基板的两面接合铜板。在两面接合了铜板的情况下,可以将一侧设定为电路,将相反侧设定为散热板,也可以将两侧设定为电路。此外,在两面接合铜板的情况下,某一方的厚度优选为0.6mm以上。

[0093] (实施例)

[0094] (实施例1~6、比较例1)

[0095] 作为钎料组成,准备了表1、表2中所示的组成。表1表示原料粉末的粒径。Ti成分使用了TiH<sub>2</sub>粉。

[0096] [表1]

	平均粒径 D <sub>50</sub> (μm)				
	Ag 粉	Cu 粉	Sn 粉	TiH <sub>2</sub> 粉	C 粉
实施例1	2.0	3.0	3.0	2.2	0.8
实施例2	1.5	3.6	2.5	1.8	1.2
实施例3	1.6	2.9	3.4	2.8	1.8
实施例4	1.6	4.0	2.3	1.6	1.5
实施例5	2.5	3.5	3.1	2.5	—
比较例1	2.5	1.2	3.0	3.2	1.9

[0097] [表2]

[0098] [表2]

	钎料组成 (质量%)					质量比	
	Ag	Cu	Sn	TiH <sub>2</sub>	C	Ag/Cu	Sn/Ag
[0099] 实施例1	37.8	34	20	8	0.2	1.1	0.54
实施例2	41.4	35	18	5	0.6	1.2	0.43
实施例3	39.2	33	17	10	0.8	1.2	0.43
实施例4	44.6	36	16	3	0.4	1.2	0.36
实施例5	39	35	21	5	—	1.1	0.54
比较例1	48.7	33	10	8	0.3	1.4	0.21

[0100] 将实施例及比较例所涉及的钎料成分与树脂粘合剂混合而制备钎料糊剂。对于各钎料糊剂,使用差示扫描量热计来测定DSC曲线。

[0101] DSC的测定装置使用了NETZSCH公司制TGA-DSC同时热分析装置STA449-F3-Jupiter。此外,测定是在氧化铝容器中滴加适量钎料且在Ar气流中进行。此外,测定中的Ar气流的流量设定为:试样侧20ml/分钟、冷却侧200ml/分钟。温度程序设定为图3中所示的条件。分别测定100°C~845°C的范围的DSC曲线。

[0102] 将升温工序及降温工序中的吸热峰及放热峰的检测温度示于表3中。

[0103] [表3]

	升温工序		降温工序	
	吸热峰温度 (°C)	放热峰温度 (°C)	吸热峰温度 (°C)	放热峰温度 (°C)
[0104] 实施例1	172,498,606,671,713	224,581,619	462,567,604,678	477,602,644,688
实施例2	171,220,499,572,609,632,664	217,238,565,577,621,654	449,540,606,635	482,508,569,601,608,642
实施例3	173,220,499,607,696,751	217,232,594,614,715	581,603,689	601,682,731,824
实施例4	168,217,494,570,602,642	210,228,560,585,619	545,577,596	539,569,591,610
实施例5	176,220,499,572,612,634	215,233,564,577,622,641	464,560,603,655	479,601,621,662
比较例1	161,501,756,786	216,515,648,768	629,749	735,777

[0105] 图4表示实施例1的升温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。图5表示实施例1的降温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。图6表示比较例1的升温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。图7表示比较例1的降温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。图8表示实施例2的升温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。图9表示实施例2的降温工序的DSC曲线(450°C以上)的一个例子。图10表示实施例3的升温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。图11表示实施例3的降温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。图12表示实施例4的升温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。图13表示实施例4的降温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。图14表示实施例5的升温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。图15表示实施例5的降温工序的DSC曲线(550°C以下)的一个例子。

[0106] 在比较例1(图6)中,在升温工序中,在550~700°C的范围内未检测到吸热峰。与此相对,实施例所涉及的钎料在550~700°C的范围内检测到吸热峰。在将550~700°C的吸热峰与超过700°C的范围的吸热峰进行比较时,超过700°C的范围的吸热峰更小。这表示在550~700°C的范围内促进了钎料的熔化反应。此外,在比较例1(图7)中,在500~650°C下未检测到放热峰。

[0107] 在实施例2、实施例4及实施例5中,在550~650°C的范围内检测到2个以上的吸热峰。所检测到的2个吸热峰内,至少一个的峰高为0.07mW/mg以上。此外,在实施例2、实施例4及实施例5中,在超过700°C的温度下未检测到吸热峰。

[0108] 接着,使用实施例及比较例的钎料进行了陶瓷基板与铜板的接合工序。作为陶瓷基板,准备了热导率为90W/m·K、三点弯曲强度为700MPa、板厚为0.32mm的氮化硅基板1。此外,准备了热导率为85W/m·K、三点弯曲强度为650MPa、板厚为0.25mm的氮化硅基板2。准备了热导率为170W/m·K、三点弯曲强度为400MPa、板厚为0.635mm的氮化铝基板。作为铜板,使用了无氧铜。准备了板厚为0.6mm的铜板1、板厚为0.8mm的铜板2及板厚为0.3mm的铜板3。

[0109] 陶瓷基板的尺寸为纵250mm×横200mm。在陶瓷基板的两面接合了整面铜板。测定所得到的接合体的翘曲量。此外,测定铜板的接合强度。

[0110] 对于接合体的翘曲量,测定长边侧的翘曲量。从接合体的侧面观察陶瓷基板的翘曲量。将陶瓷基板的长边的端部与端部用直线连结。将该直线与陶瓷基板表面的最远的位置设定为翘曲量。

[0111] 将长边侧的翘曲量为0.1mm以下的接合体表示为佳品(O),将超过0.1mm的接合体表示为瑕疵品(X)。

[0112] 此外,接合强度通过剥离试验来测定。具体而言,使用各实施例及比较例的接合条件准备了剥离试验用试样。试样是在陶瓷基板上接合长条状的铜板。此时,按照铜板的一端从陶瓷基板露出的方式进行接合。通过将露出的铜板垂直地拉伸,测定剥离强度。

[0113] 将接合强度为20kN/m以上的接合体设定为最佳品(◎),将15kN/m以上的接合体设定为佳品(O),将14kN/m以下的接合体设定为瑕疵品(X)。表4表示其结果。

[0114] [表4]

[0115]

	钎料	陶瓷基板	铜板	接合温度 (°C)	翘曲量	接合强度
实施例1A	实施例1	氮化硅基板1	铜板1	680	○	○
实施例1B	实施例1	氮化硅基板1	铜板1	790	○	○
实施例2A	实施例2	氮化硅基板2	铜板2	670	○	◎
实施例2B	实施例2	氮化硅基板2	铜板2	780	○	◎
实施例3A	实施例3	氮化硅基板1	铜板1	750	○	○
实施例3B	实施例3	氮化硅基板1	铜板2	800	○	○
实施例4A	实施例4	氮化硅基板2	铜板2	650	○	◎
实施例4B	实施例4	氮化硅基板2	铜板2	730	○	◎
实施例5A	实施例5	氮化硅基板2	铜板1	680	○	◎
实施例5B	实施例5	氮化硅基板2	铜板2	750	○	◎
实施例6A	实施例1	氮化铝基板	铜板3	680	○	○
实施例6B	实施例1	氮化铝基板	铜板3	790	○	○
比较例1A	比较例1	氮化硅基板1	铜板1	850	×	○
比较例1B	比较例1	氮化硅基板1	铜板1	780	○	×

[0116] 对于实施例所涉及的接合体,即使将接合温度设定为800°C以下,也降低了翘曲量。此外,得到了高的接合强度。获知通过控制钎料的DSC曲线中的吸热峰及放热峰,能够以低的温度进行接合。

[0117] 与此相对,对于比较例1A,如果接合温度为850°C则虽然接合强度高,但是翘曲大。因为由高温下的接合产生的热应力大。此外,若像比较例1B那样降低接合温度,则接合强度降低。

[0118] 作为参考例,准备了尺寸为纵50mm×横50mm×厚度0.32mm的氮化硅基板。准备了纵50mm×横50mm×厚度0.6mm的铜板。使用实施例1及比较例1的钎料,将接合温度设定为850°C而进行接合。关于翘曲量及接合强度,得到佳品的判定。即,即使是以往的钎料,如果接合体小,则也能够降低翘曲。另一方面,若将接合体设定为200mm×200mm以上的大型则翘曲变大。如果使用实施例所涉及的钎料,则能够在降低接合温度的基础上降低翘曲,还能够维持接合强度。因此,实施例所涉及的钎料的接合体量产性优异。

[0119] (接合体)

[0120] 图16是表示使用了实施方式所涉及的钎料的接合体的一个例子的图。图16中,10为陶瓷电路基板。12为陶瓷基板。13为表金属板。14为接合层。15为背金属板。表金属板13及背金属板15各自介由接合层14与陶瓷基板12接合。实施方式所涉及的钎料适于图16中表示的接合体。通过使用实施方式所涉及的钎料,例如能够提高接合体的可靠性。需要说明的是,若对接合体的表金属板13或背金属板15赋予电路形状,则可得到陶瓷电路基板10。此外,在接合体中,表金属板13或背金属板15的纵横尺寸也可以与陶瓷基板12相同。电路形状的赋予可以使用蚀刻工序等来进行。

[0121] (接合体·陶瓷电路基板)

[0122] 图17~图19是表示使用了实施方式所涉及的钎料的陶瓷电路基板的一个例子的图。

[0123] 在图17的陶瓷电路基板10a中,加工成电路形状的2个表金属板13与陶瓷基板12接

合。实施方式并不限于该例子,也可以3个以上的表金属板13与陶瓷基板12接合。

[0124] 也可以在陶瓷基板中设置贯通孔。陶瓷电路板优选具有表的金属板与背的金属板介由贯通孔而导通的结构。图18表示具有贯通孔的陶瓷电路板的一个例子。图18是设置有贯通孔的部分处的截面图。图18中,10a为陶瓷电路板。12为氮化硅基板。13为表金属板。14为接合层。18为背金属板。19为贯通孔。图18中,介由贯通孔19,表金属板13与背金属板18导通。图18中,多个贯通孔19分别将多个表金属板13与多个背金属板18连接。实施方式并不限于这样的结构。在陶瓷电路板10a中,也可以仅对多个表金属板13的一部分设置贯通孔19。也可以仅对多个背金属板18的一部分设置贯通孔19。在贯通孔19的内部,优选填充与接合层14相同的材料。贯通孔19的内部的结构只要是能够将表金属板与背金属板导通,则没有特别限定。因此,也可以仅在贯通孔19内壁上设置金属薄膜。另一方面,通过填充与接合层14相同的材料,能够提高接合强度。

[0125] 实施方式所涉及的氮化硅电路板适于半导体装置。在半导体装置中,在陶瓷电路板的金属板上介由接合层而安装半导体元件。图19表示半导体装置的一个例子。在图19中,10a为陶瓷电路板。20为半导体装置。21为半导体元件。22为接合层。23为引线接合。24为金属端子。图19中,在陶瓷电路板10a的金属板上介由接合层22而接合有半导体元件21。同样地,介由接合层22而接合有金属端子24。相邻的金属板彼此通过引线接合23而导通。图19中,除了半导体元件21以外,还接合有引线接合23和金属端子24。实施方式所涉及的半导体装置并不限于这样的结构。例如,引线接合23与金属端子24也可以仅设置某一方。半导体元件21、引线接合23及金属端子24也可以在表金属板13上分别设置多个。在背金属板18上,可以根据需要接合半导体元件21、引线接合23及金属端子24。对于金属端子24,可以应用引线框形状、凸型形状等各种形状。

[0126] 通过将实施方式所涉及的钎料用于上述的陶瓷电路板或半导体装置,例如能够提高它们的可靠性。

[0127] 以上,对本发明的几个实施方式进行了例示,但这些实施方式是作为例子提出的,并不意图限定发明的范围。这些新颖的实施方式可以以其它的各种方式来实施,在不脱离发明的主旨的范围内,可以进行各种省略、置换、变更等。这些实施方式其变形例包含于发明的范围、主旨中,同时包含于权利要求书中记载的发明和其同等的范围内。此外,上述的各实施方式可以相互组合而实施。

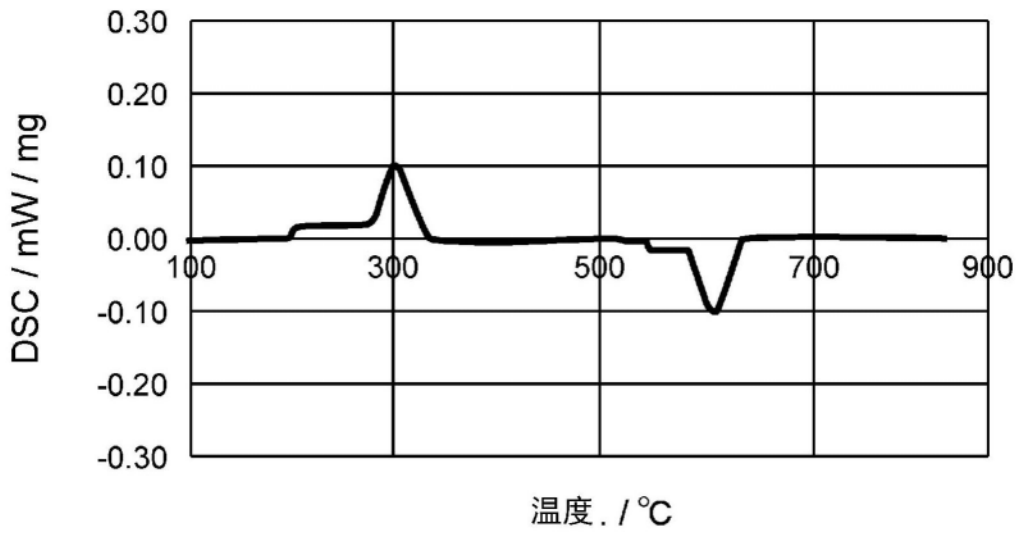


图1

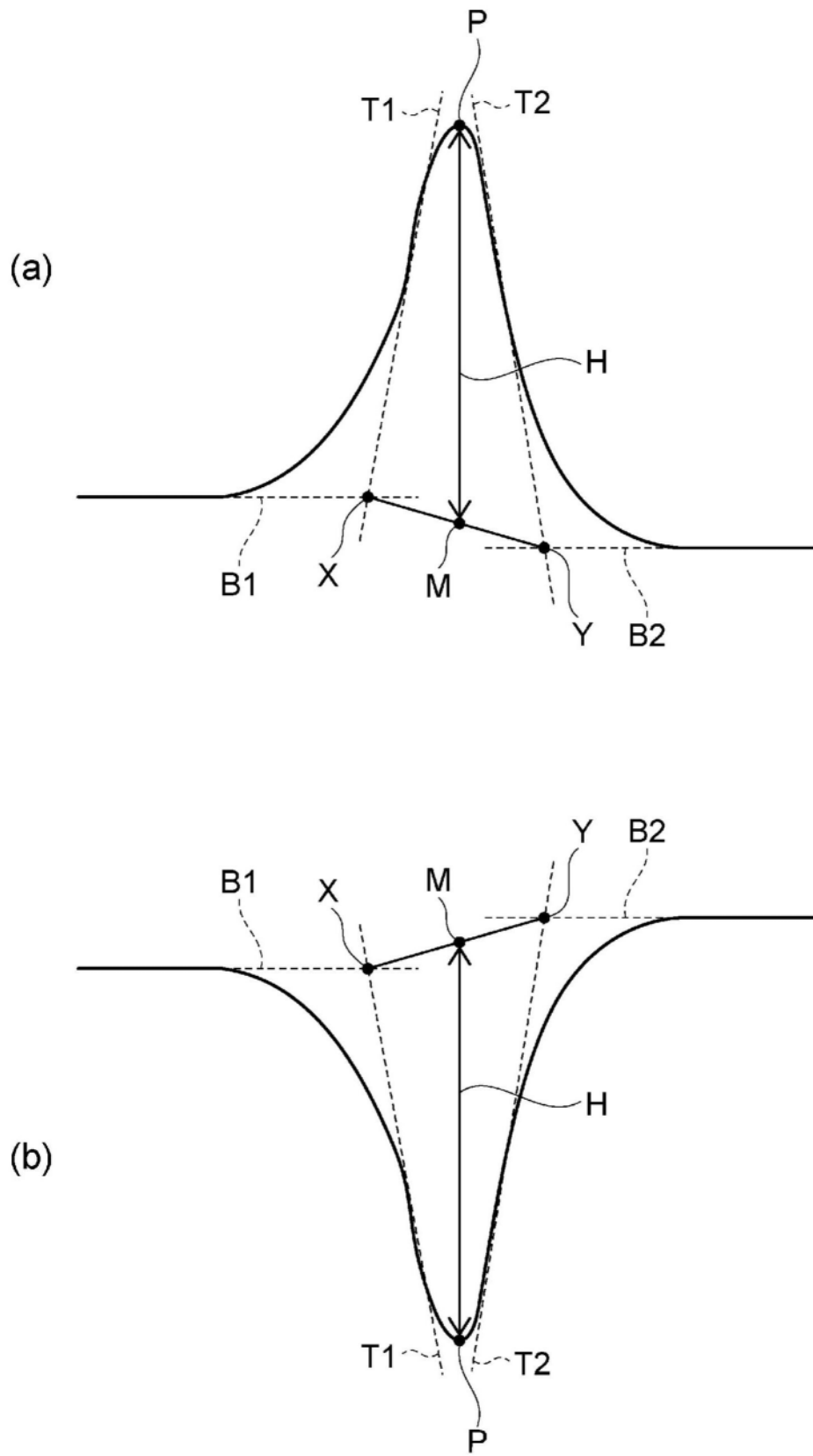


图2

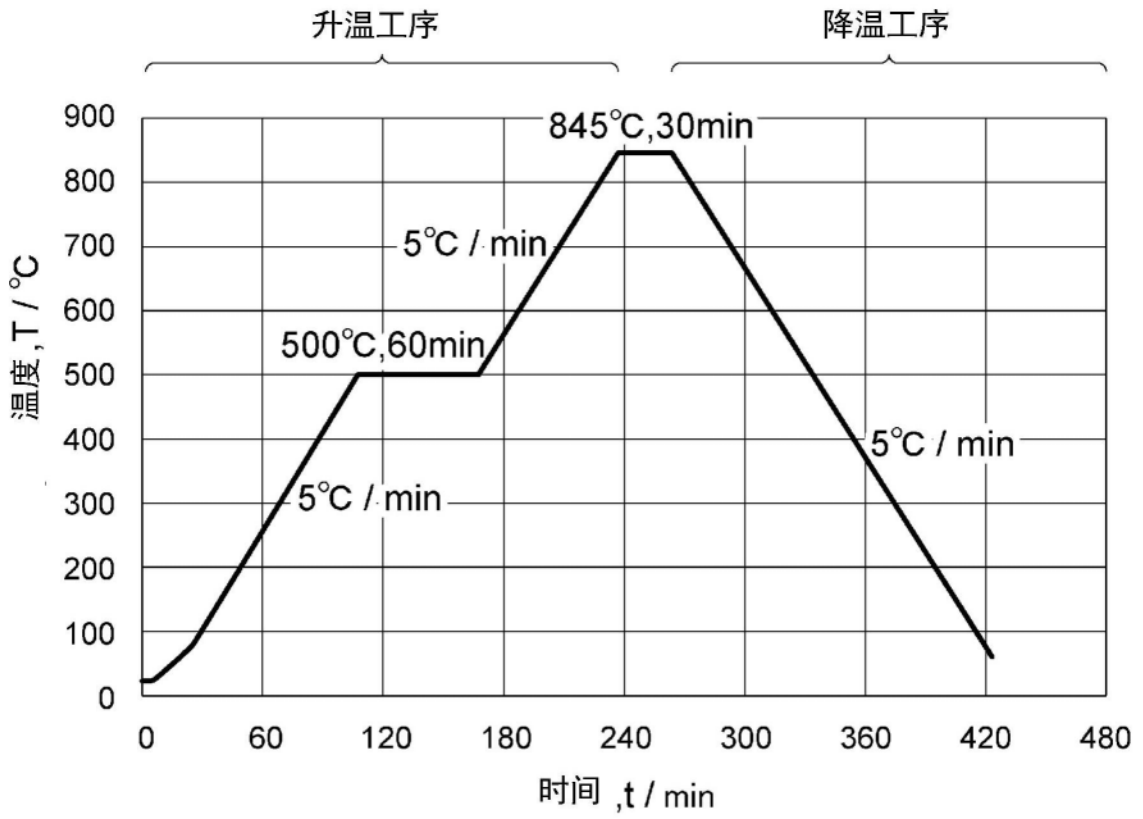


图3

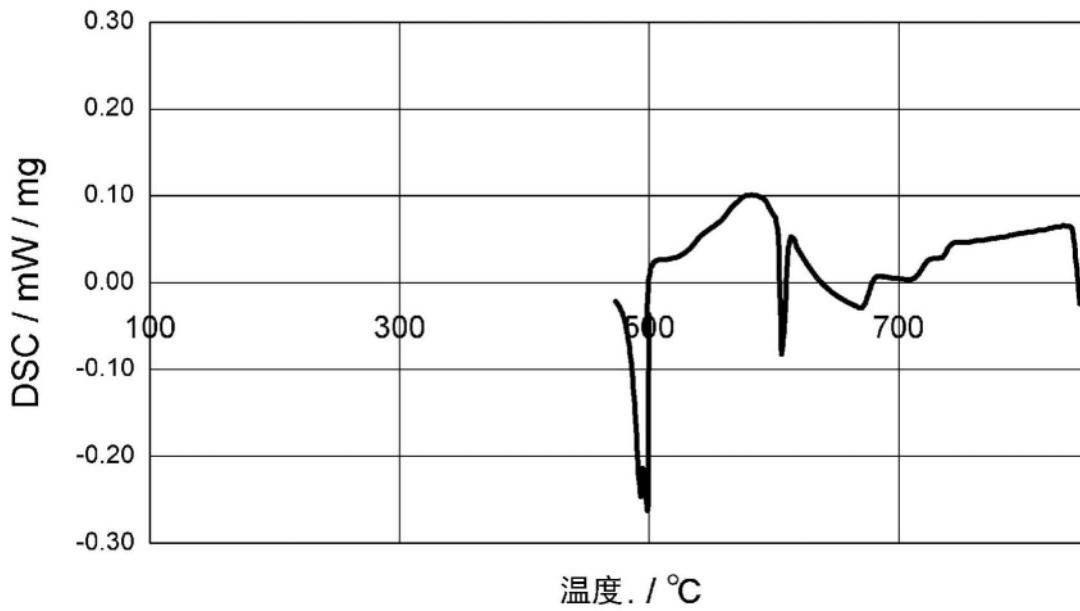


图4

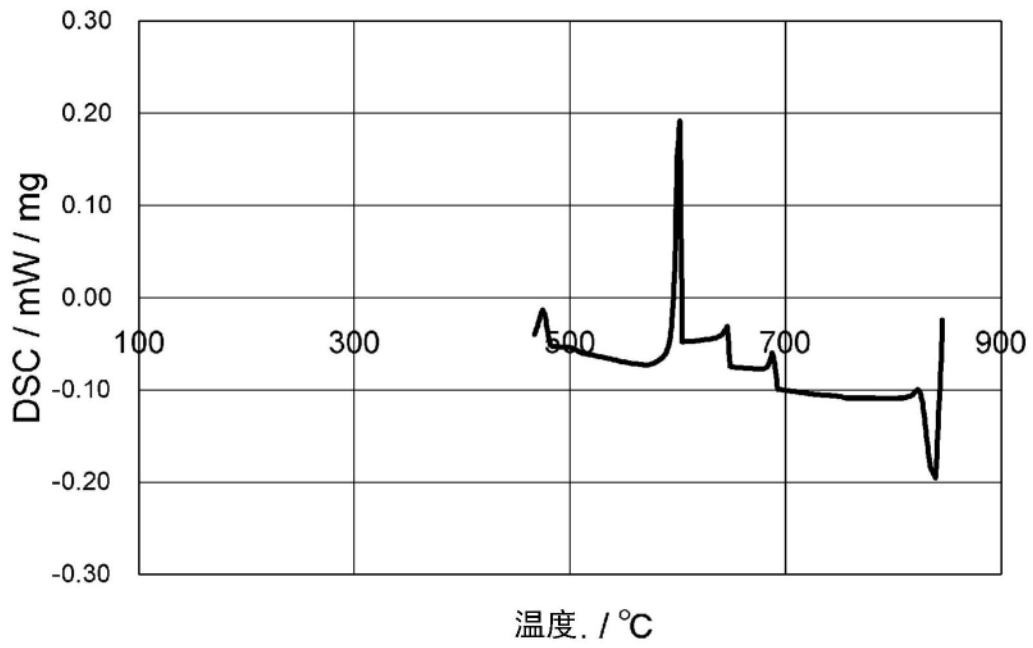


图5

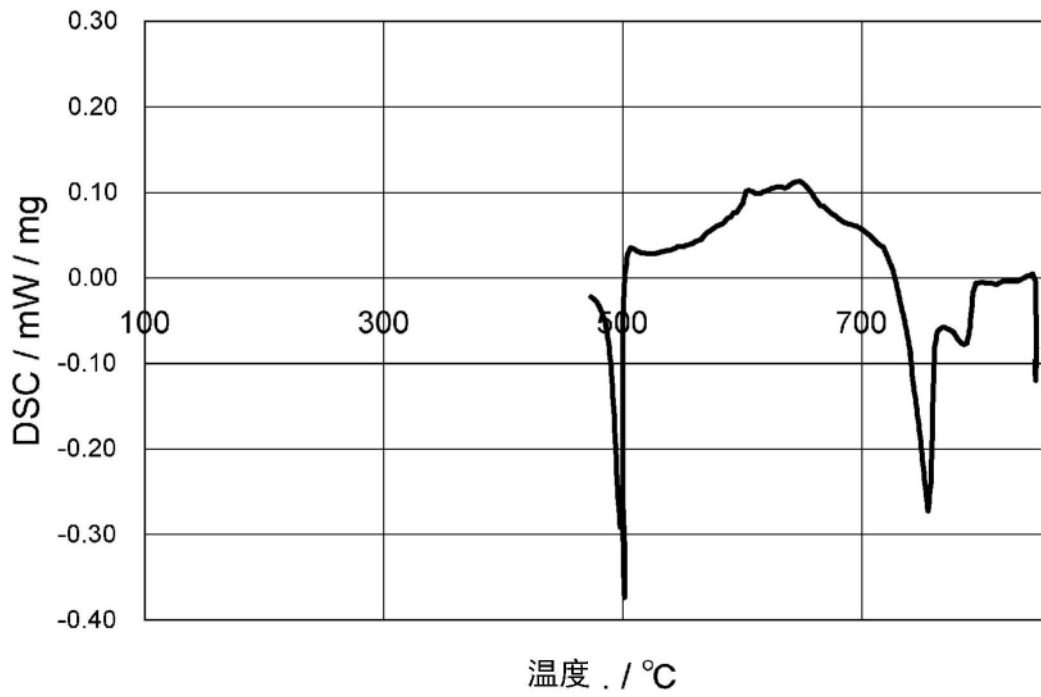


图6

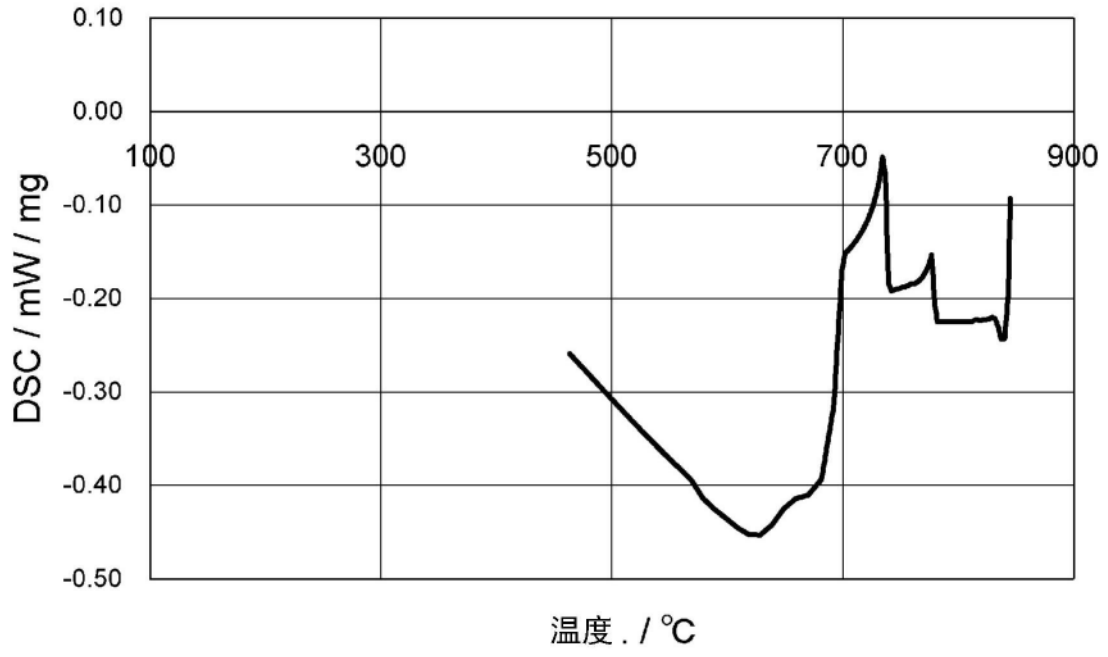


图7

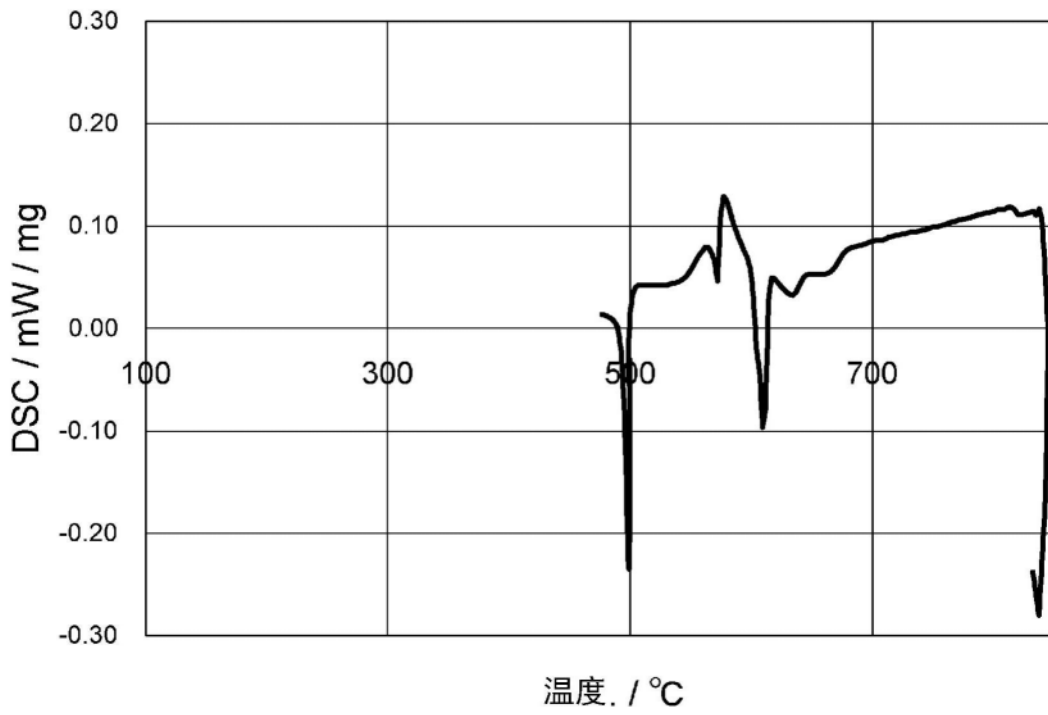


图8

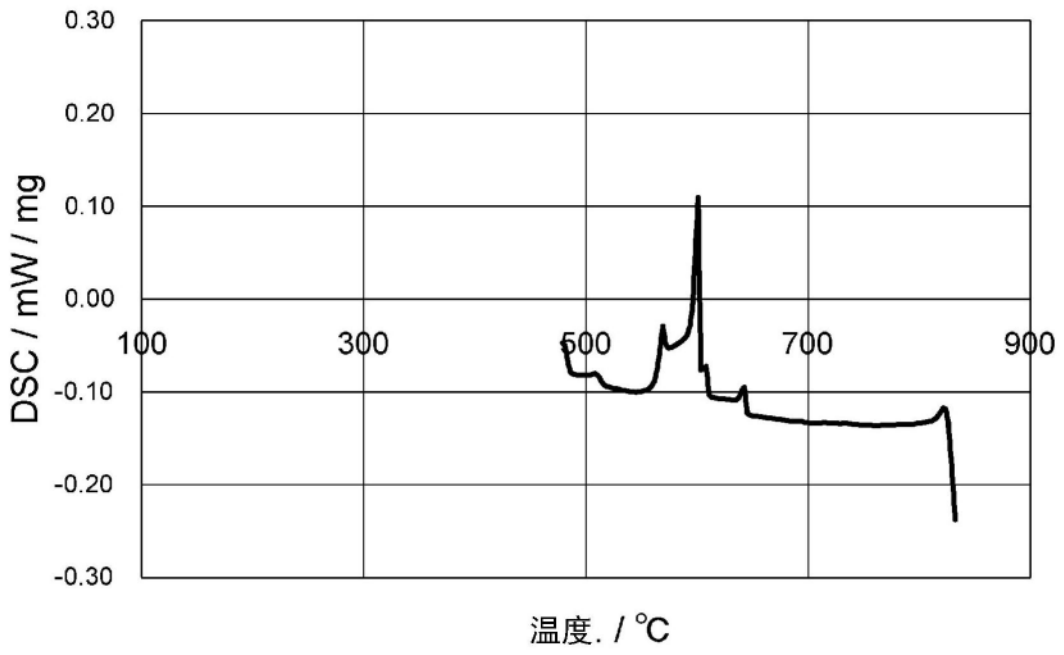


图9

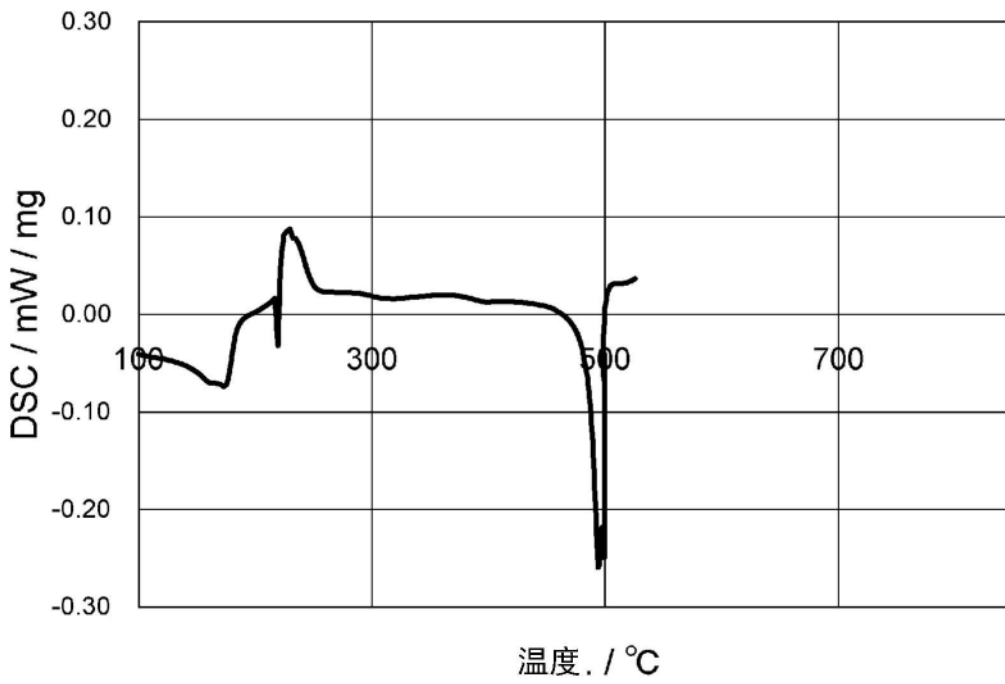


图10

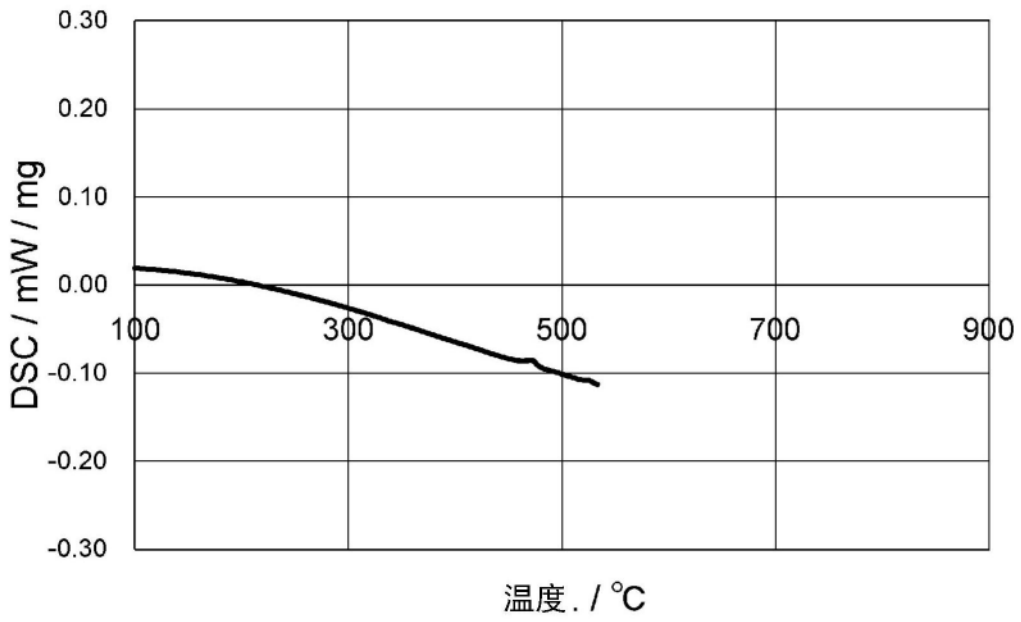


图11

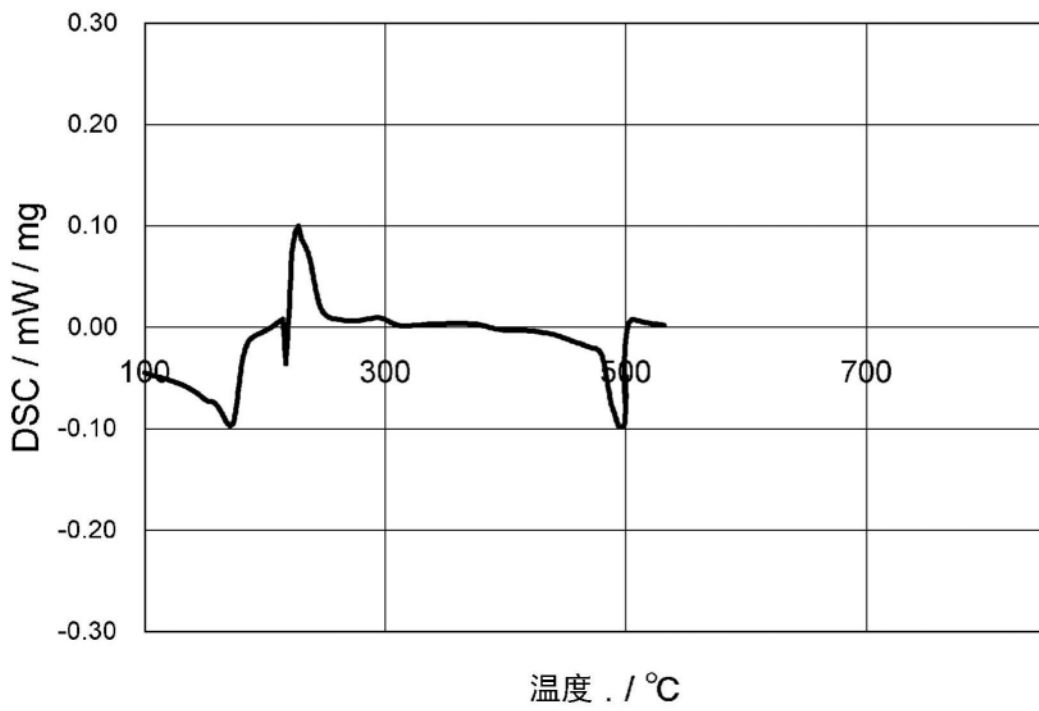


图12

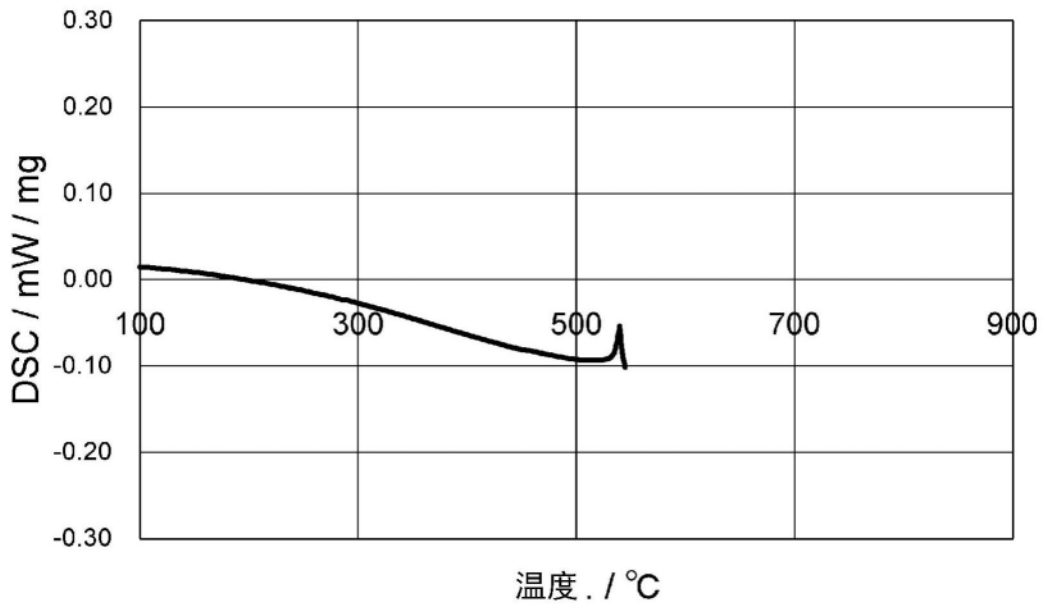


图13

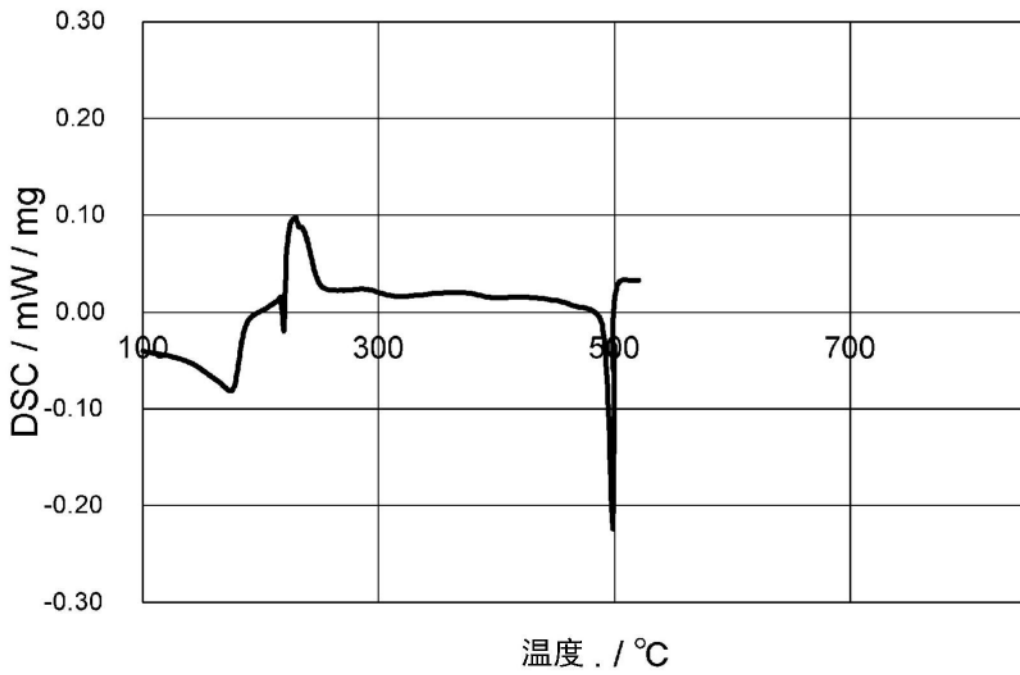


图14

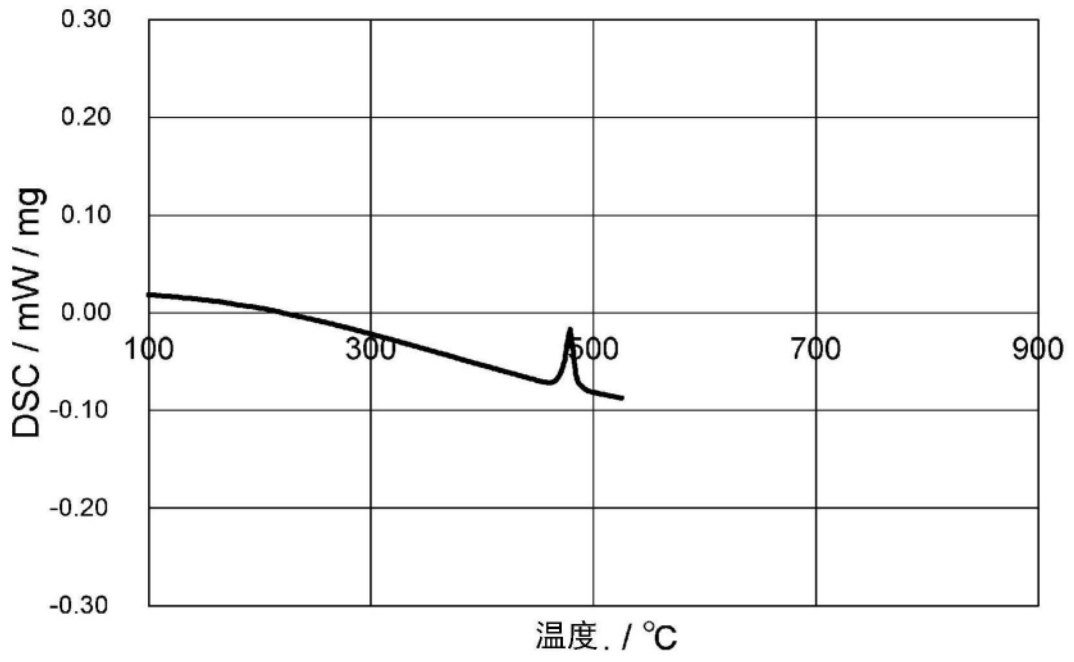


图15

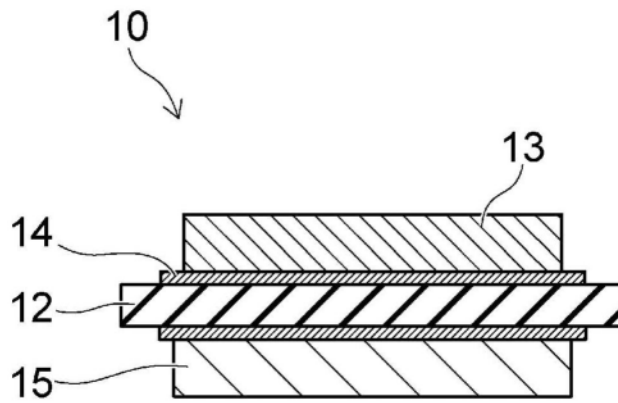


图16

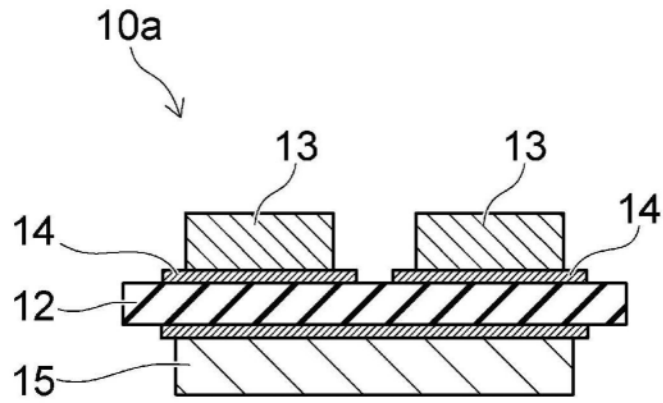


图17

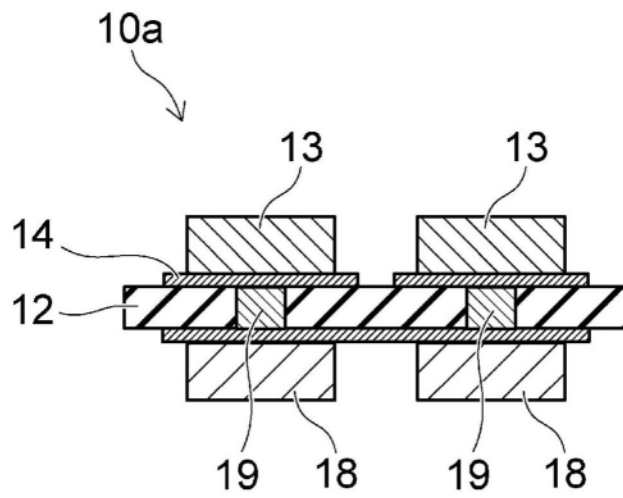


图18

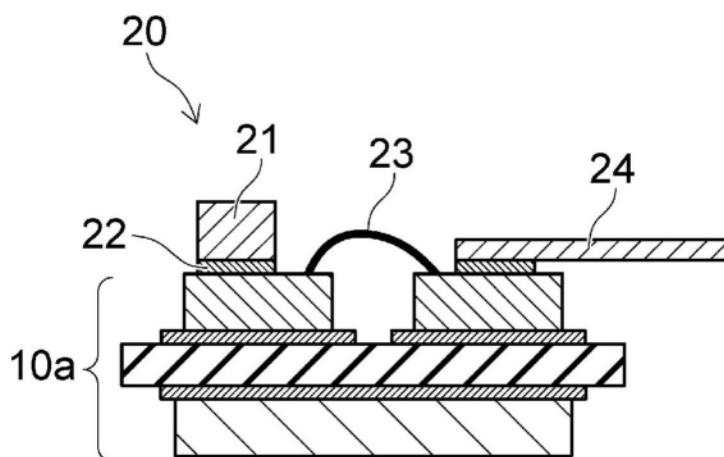


图19