



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113165986 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 201980075826.5

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(22) 申请日 2019.11.22

代理人 杨宏军

(30) 优先权数据

2018-218964 2018.11.22 JP

(51) Int.Cl.

C04B 37/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H01L 23/14 (2006.01)

2021.05.17

H01L 23/15 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H05K 3/38 (2006.01)

PCT/JP2019/045833 2019.11.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/105734 JA 2020.05.28

(71) 申请人 电化株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 汤浅晃正 中村贵裕 森田周平

西村浩二

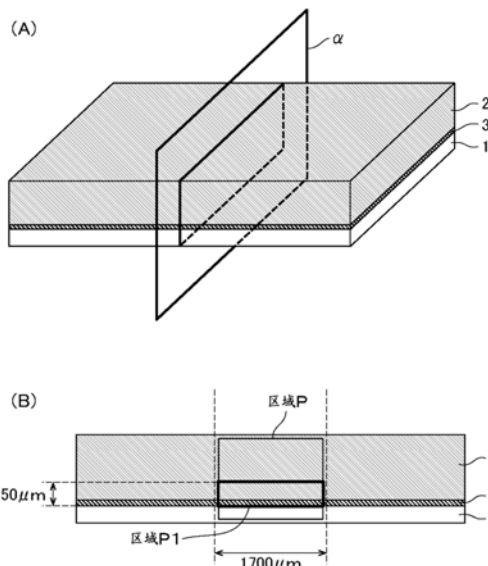
权利要求书1页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

陶瓷-铜复合体、陶瓷-铜复合体的制造方法、陶瓷电路板及功率模块

(57) 摘要

平板状陶瓷-铜复合体,其具备陶瓷层、铜层、和存在于陶瓷层与铜层之间的钎料层。其中,将该陶瓷-铜复合体沿着垂直于其主面的面切断且将此时的切断面中的长边方向的长度为1700 μm的区域设为区域P时,至少一部分存在于区域P1中的铜晶体的平均晶体粒径D1为30 μm以上100 μm以下,所述区域P1为区域P中的、从陶瓷层与钎料层的界面起在铜层侧的50 μm以内的区域。



1. 陶瓷-铜复合体,其为具备陶瓷层、铜层和存在于所述陶瓷层与所述铜层之间的钎料层的平板状陶瓷-铜复合体,

将该陶瓷-铜复合体沿着垂直于其主面的面切断且将此时的切断面中的长边方向的长度为 $1700\mu\text{m}$ 的区域设为区域P时,

至少一部分存在于区域P1中的铜晶体的平均晶体粒径D1为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,所述区域P1为所述区域P中的、从所述陶瓷层与所述钎料层的界面起在所述铜层侧的 $50\mu\text{m}$ 以内的区域。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷-铜复合体,其中,  
将所述区域P整体中的铜晶体的平均晶体粒径设为D2时,  
D2/D1的值为0.5以上且2.0以下。

3. 根据权利要求1或2所述的陶瓷-铜复合体,其中,  
至少一部分存在于所述区域P1中的铜晶体中,不含粒径超过 $350\mu\text{m}$ 的晶体。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的陶瓷-铜复合体,其中,  
在所述切断面中,将不同于所述区域P的、长边方向的长度为 $1700\mu\text{m}$ 的区域设为区域P'时,

至少一部分存在于区域P1'中的铜晶体的平均晶体粒径D1'为 $30\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下,所述区域P1'为所述区域P'中的、从所述陶瓷层与所述钎料层的界面起在所述铜层侧为 $50\mu\text{m}$ 以内的区域。

5. 根据权利要求4所述的陶瓷-铜复合体,其中,  
至少一部分存在于所述区域P1'中的铜晶体中,不含粒径超过 $350\mu\text{m}$ 的晶体。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的陶瓷-铜复合体,其中,  
所述铜层由压延铜板构成。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的陶瓷-铜复合体,其中,  
所述钎料层包含Ag、Cu及Ti、和Sn及/或In。

8. 权利要求1至7中任一项所述的陶瓷-铜复合体的制造方法,其包括下述接合工序:在真空下或非活性气体气氛下,于 $770^\circ\text{C}$ 以上且 $830^\circ\text{C}$ 以下的温度加热10分钟以上且60分钟以下,由此用钎料将陶瓷板和铜板接合,

所述钎料包含85.0质量份以上且95.0质量份以下的Ag、5.0质量份以上且13.0质量份以下的Cu、1.5质量份以上且5.0质量份以下的Ti、合计量为0.4质量份以上且3.5质量份以下的Sn及In。

9. 陶瓷电路板,其去除了权利要求1至7中任一项所述的陶瓷-铜复合体的所述铜层的至少一部分而形成了电路。

10. 功率模块,其搭载有权利要求9的陶瓷电路板。

## 陶瓷-铜复合体、陶瓷-铜复合体的制造方法、陶瓷电路板及功率模块

### 技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷-铜复合体、陶瓷-铜复合体的制造方法、陶瓷电路板及功率模块。

### 背景技术

[0002] 在制造功率模块时,有时使用在氧化铝、氧化铍、氮化硅、氮化铝等陶瓷材料上接合金属板的陶瓷-金属复合体。

[0003] 近年来,随着功率模块的高输出化、高集成化,来自功率模块的放热量一直在增加。为了使该放热高效地散发,倾向于使用具有高绝缘性和高热传导性的氮化铝烧结体、氮化硅烧结体的陶瓷材料。

[0004] 作为一例,专利文献1记载了下述金属-陶瓷接合体,其具有陶瓷基板、和介由钎料而接合在该陶瓷基板上的金属板。在该接合体中,从金属板的底面突出的钎料的长度大于 $30\mu\text{m}$ 且为 $250\mu\text{m}$ 以下。

[0005] 作为另一例,专利文献2记载了下述陶瓷电路板,其在陶瓷基板的至少一面形成有沿着多个电路图案的钎料层,介由该钎料层来接合金属板,对该金属板的不需要的部分进行蚀刻处理而形成由金属板形成的电路图案,并且形成从金属板的外缘突出的、由钎料层形成的突出部。该陶瓷电路板中,突出部的最大表面粗糙度 $R_{\text{max}}$ 为5至 $50\mu\text{m}$ 。

[0006] 作为又一例,专利文献3记载了下述Cu/陶瓷接合体,其是使用含有Ag及Ti的接合材料将由铜或铜合金形成的铜构件与由AlN或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成的陶瓷构件接合而成的。该接合体中,在铜构件与陶瓷构件的接合界面形成有由Ti氮化物或Ti氧化物形成的Ti化合物层,并且在Ti化合物层内分散有Ag粒子。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2003-112980号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2005-268821号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2015-092552号公报

### 发明内容

[0012] 发明要解决的课题

[0013] 陶瓷材料与金属板的热膨胀率差异巨大。因此,由于反复的热循环负荷,在陶瓷材料-金属板的接合界面会产生由热膨胀率差异而导致的热应力。并且,存在陶瓷材料侧产生裂纹,导致接合不良或热阻不良,功率模块可靠性下降的可能性。

[0014] 特别是最近,为了搭载于电动汽车,正在加快推进功率模块的进一步高输出化、高集成化,从而存在由热循环导致的热应力进一步增大的倾向。因此,对热循环负荷/热应力的应对变得更加重要。

[0015] 为了保障功能安全性,以往汽车制造商通过下述热循环试验来评价功率模块的耐久性,所述热循环试验中,“将于-40℃冷却15分钟、于室温保持15分钟且于125℃加热15分钟、于室温保持15分钟的升温/降温循环作为1个循环”。

[0016] 但是,最近逐渐变成了通过下述更严苛的热循环试验来评价功率模块的耐久性,所述热循环试验中,“将于-55℃冷却15分钟、于室温保持15分钟且于175℃加热15分钟、于室温保持15分钟的升温/降温循环作为1个循环”。

[0017] 特别是,由于降低了冷却温度(-40℃→-55℃),陶瓷材料中产生的应力增大,更容易产生裂纹。

[0018] 在这样的更严苛的热循环测试条件下,以往的陶瓷-金属复合体(例如上述专利文献中记载的陶瓷-金属复合体)有可能无法得到充分的应力缓和/裂纹减少等效果。

[0019] 本发明是鉴于这样的情况而做出的。本发明的目的之一在于提供,即使经过严苛条件的热循环试验也不易产生裂纹的陶瓷-金属复合体(具备陶瓷层和金属层的基板)。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 本申请的发明人进行了深入研究,结果完成了以下所提供的发明,解决了上述课题。

[0022] 本发明如下所述。

[0023] 1.

[0024] 陶瓷-铜复合体,其是具备陶瓷层、铜层、和存在于前述陶瓷层与前述铜层之间的钎料层的平板状陶瓷-铜复合体,

[0025] 将该陶瓷-铜复合体沿着垂直于其主面的面切断且将此时的切断面中的长边方向的长度为1700μm的区域设为区域P时,

[0026] 至少一部分存在于区域P1的铜晶体的平均晶体粒径D1为30μm以上100μm以下,所述区域P1为前述区域P中的、从前述陶瓷层与前述钎料层的界面起在前述铜层侧的50μm以内的区域。

[0027] 2.

[0028] 根据1.所述的陶瓷-铜复合体,其中,

[0029] 在将前述区域P整体中的铜晶体的平均晶体粒径设为D2时,

[0030] D2/D1的值为0.5以上2.0以下。

[0031] 3.

[0032] 根据1.或2.所述的陶瓷-铜复合体,其中,

[0033] 至少一部分存在于前述区域P1中的铜晶体中,不含粒径超过350μm的晶体。

[0034] 4.

[0035] 根据1.至3.中任一项所述的陶瓷-铜复合体,其中,

[0036] 在前述切断面中,将不同于前述区域P的、长边方向的长度为1700μm的区域设为区域P'时,

[0037] 至少一部分存在于区域P1'中的铜晶体的平均晶体粒径D1'为30μm以上100μm以下,前述区域P1'为前述区域P'中的、从前述陶瓷层与前述钎料层的界面起在前述铜层侧的50μm以内的区域。

[0038] 5.

- [0039] 根据4.所述的陶瓷-铜复合体,其中,
- [0040] 至少一部分存在于前述区域P1'中的铜晶体中,不含粒径超过350 $\mu\text{m}$ 的晶体。
- [0041] 6.
- [0042] 根据1.至5.中任一项所述的陶瓷-铜复合体,其中,
- [0043] 前述铜层由压延铜板构成。
- [0044] 7.
- [0045] 根据1.至6.中任一项所述的陶瓷-铜复合体,其中,
- [0046] 前述钎料层包含Ag、Cu及Ti、和Sn及/或In。
- [0047] 8.
- [0048] 1.至7.中任一项所述的陶瓷-铜复合体的制造方法,其包括下述接合工序:在真空下或非活性气体气氛下,于770 $^{\circ}\text{C}$ 以上830 $^{\circ}\text{C}$ 以下的温度加热10分钟以上60分钟以下,由此用钎料将陶瓷板与铜板接合,
- [0049] 前述钎料包含85.0质量份以上95.0质量份以下的Ag、5.0质量份以上13.0质量份以下的Cu、1.5质量份以上5.0质量份以下的Ti、合计量为0.4质量份以上3.5质量份以下的Sn及In。
- [0050] 9.
- [0051] 陶瓷电路基板,其去除了1.至7.中任一项所述的陶瓷-铜复合体的前述铜层的至少一部分而形成了电路。
- [0052] 10.
- [0053] 功率模块,其搭载有9.的陶瓷电路基板。
- [0054] 发明效果
- [0055] 根据本发明,能够提供即使经过严苛条件的热循环试验也不易产生裂纹的陶瓷-金属复合体(具备陶瓷层和金属层的基板)。

#### 附图说明

- [0056] 上述目的及其他目的、特征及优点通过以下所述的优选实施方式及其所附的下述附图而变得进一步明确。
- [0057] 图1为示意性示出本实施方式的陶瓷-铜复合体的图。图1(A)为示意性示出陶瓷-铜复合体整体的图,图1(B)为示意性示出其截面的图。
- [0058] 图2为用于说明本实施方式的陶瓷-铜复合体中的“至少一部分存在于区域P1中的铜晶体”的补充图。
- [0059] 图3为用于说明铜晶体粒子的粒径求出方法的补充图。

#### 具体实施方式

- [0060] 以下参照附图,详细说明本发明的实施方式。
- [0061] 所有附图中,对同样的构成要素标注同样的附图标记并适当地省略说明。
- [0062] 为了避免繁琐,存在下述情况:(i)当同一附图中有多个相同构成要素时,有时仅对其中的1个标注附图标记,而非均标注附图标记;(ii)特别地,在图2及其以后的附图中,对于与图1同样的构成要素不再重新标注附图标记。

[0063] 所有的附图仅用于说明。附图中的各部的形状、尺寸比例等未必对应于实际物品。特别地,图中所示的各部的纵横尺寸有时会沿着纵向或横向进行放大。

[0064] 本说明书中,只要没有特别声明,“大致”这一术语表示包括考虑了制造上的公差、组装上的偏差等的范围。

[0065] 以下,也将陶瓷-铜复合体仅记作“复合体”。

[0066] <陶瓷-铜复合体(复合体)>

[0067] 图1(A)为示意性示出本实施方式的陶瓷-铜复合体(复合体)的图。

[0068] 复合体为平板状。

[0069] 复合体至少具备陶瓷层1、铜层2、和存在于这两层之间的钎料层3。换言之,陶瓷层1与铜层2通过钎料层3而接合。

[0070] 图1(B)为示意性示出将图1(A)所示的陶瓷-铜复合体沿着垂直于其主面的面 $\alpha$ 切断时的切断面的图(为了说明而加入了辅助线等)。

[0071] 切断面 $\alpha$ 例如可以通过平板状的复合体的重心的方式来设定。

[0072] 在图1(B)所示的切断面中,将长边方向的长度为 $1700\mu\text{m}$ 的区域设为区域P。区域P可以设定在切断面中的任意位置,例如可以设定在包含切断前的复合体的重心的位置。

[0073] 另外,在区域P中,以陶瓷层1与钎料层3之间的界面为基准,将从该界面起在铜层2侧的 $50\mu\text{m}$ 以内的区域设为区域P1。

[0074] 此时,至少一部分存在于区域P1的铜晶体的平均晶体粒径D1为 $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下,优选为 $30\mu\text{m}$ 以上 $90\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $30\mu\text{m}$ 以上 $80\mu\text{m}$ 以下。

[0075] 关于利用这样的复合体在严苛条件的热循环试验后也可抑制裂纹的理由,可如下进行说明。慎重起见,需要说明的是,以下说明包含推测,另外,本发明的范围不因以下说明而受到限定。

[0076] 本实施方式的复合体中,“至少一部分存在于区域P1中的铜晶体的平均晶体粒径D1为 $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下”意味着:位于陶瓷层1的附近的铜晶体的平均晶体粒径比较小。

[0077] 如前所述,陶瓷材料与金属板的接合界面会产生由热膨胀率差异而导致的应力。但是,如本实施方式的复合体那样,铜层2中的陶瓷层1附近的铜晶体的平均晶体粒径比较小时,可以通过“晶界滑移”来缓和、降低该应力。

[0078] 因此可认为,即使经过严苛条件的热循环试验也不易产生裂纹。

[0079] 为了使本实施方式的复合体中平均晶体粒径D1为 $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下,重要的是在复合体的制造中选择合适的原料/材料,以及将制造条件调节至合适。本实施方式中,特别重要的是用于构成铜层2的材料的选择。将在后文进行具体说明。

[0080] 根据本申请的发明人的见解,未选择合适的铜材料时,则难以使平均晶体粒径D1为 $30\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下。

[0081] 在此,慎重起见,对“至少一部分存在于区域P1中的铜晶体”进行补充说明。

[0082] 图2是将区域P的一部分放大且示出了区域P中所含的铜晶界的示意图。图2的最下方所引出的实线 $1_1$ 为陶瓷层1与钎料层3之间的界面。并且,从该实线 $1_1$ 起朝向上侧的 $50\mu\text{m}$ 以内的区域(夹在实线 $1_1$ 与 $1_2$ 之间的区域)为区域P1。

[0083] 图2中,例如,带有“\*”标记的铜晶体的一部分包含在区域P1中、一部分未包含在区域P1中。

[0084] 本实施方式中,除全部位于区域P1内(未突出到区域P1外)的铜晶体以外,带有“\*”标记的铜晶体、即“一部分(而不是全部)存在于区域P1中的铜晶体”也包含在粒径测定对象中。然后基于其测定结果计算平均晶体粒径D1。

[0085] 慎重起见,需要说明的是,图2中,除了带有“\*”标记的铜晶体以外,还示出了多个“一部分存在于区域P1中的铜晶体”。即,直线 $l_2$ 通过的铜晶体基本上全部为计算平均晶体粒径D1时的粒径测定对象。

[0086] 继续对本实施方式的复合体进行说明。

[0087] [关于区域P1中的铜晶体的粒径的追加信息]

[0088] 如前所述,通过使至少一部分存在于区域P1中的铜晶体的“平均晶体粒径D1”为30 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下,从而能够减少裂纹等。

[0089] 如此,不仅“平均晶体粒径”适度地小,而且区域P1中不含粗大的铜晶体,由此能够进一步提高裂纹减少效果。

[0090] 具体而言,至少一部分存在于区域P1中的铜晶体中优选不含粒径超过350 $\mu\text{m}$ 的晶体,更优选不含粒径超过300 $\mu\text{m}$ 的晶体。

[0091] 如此,通过不含粗大的铜粒子,由此可减少不易发生晶界滑移、不易实现应力缓和的部分。由此可认为,即使经过更为严苛条件的热循环试验也不易产生裂纹。

[0092] 慎重起见,需要说明的是,从降低应力的观点出发有下述倾向:基本上,处于区域P内或区域P1内的铜晶体的粒径越小越好。

[0093] 处于区域P内或区域P1内的铜晶体的粒径的下限值例如为5 $\mu\text{m}$ 左右。换言之,优选粒径与基于后述的EBSD法的测定极限为相同程度或更小的铜晶体包含在区域P内或区域P1内。

[0094] [区域P中的铜晶体的粒径等]

[0095] 除至少一部分存在于区域P1中的铜晶体的平均晶体粒径D1为合适的数值以外,还优选区域P整体中的铜晶体的平均晶体粒径D2也为合适的数值。

[0096] 例如,在将区域P整体中的铜晶体的平均晶体粒径(即,以区域P中所含的全部铜晶体为对象时的平均晶体粒径)设为D2时,D2/D1的值优选为0.5以上2.0以下,更优选为1.0以上1.5以下。

[0097] D2/D1的值在上述数值范围内意味着:区域P中所含的铜晶体的平均晶体粒径与至少一部分存在于区域P1中的铜晶体的平均晶体粒径为同程度。换言之,可以说铜层2整体“平均晶体粒径无偏差”。由此可认为,铜层2整体容易均匀地吸收应力,可实现裂纹的进一步减少。另外,虽然详细情况不明,但是,当D2/D1的值为1.0以上1.5以下(即D2与D1几乎相等或D2略大一些)时,有热循环特性变得更良好的倾向。

[0098] D2本身的价值例如可以与D1为同程度,优选为15 $\mu\text{m}$ 以上200 $\mu\text{m}$ 以下、更优选为30 $\mu\text{m}$ 以上150 $\mu\text{m}$ 以下,这些仅供参考。

[0099] [粒径较小的铜粒子‘连续地’存在]

[0100] 铜层2中,优选区域P1那样的、位于陶瓷层1附近且铜晶体的平均晶体粒径较小的区域不是局部存在而是‘连续地’存在。换言之,优选在陶瓷层1与铜层2的接合面附近的任意位置处,铜晶体的平均晶体粒径均较小。

[0101] 由此,作为基板整体,能够更加充分地降低应力、更加显著地得到裂纹减少效果。

[0102] 另外,铜层2中的陶瓷层1附近的铜晶体的平均晶体粒径较小意味着:铜层2中的陶瓷层1附近存在较多的铜晶界。并且认为,通过钎料扩散到该较多的晶界处,从而陶瓷层1-铜层2间的接合力进一步增强。

[0103] 具体而言,在图1(B)所示的切断面中,作为不同于区域P的(与区域P不重叠的)区域,设定长边方向的长度为1700 $\mu\text{m}$ 的区域,且将该区域设为区域P'时,至少一部分存在于区域P'中的铜晶体的平均晶体粒径D1'优选为30 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为30 $\mu\text{m}$ 以上90 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为30 $\mu\text{m}$ 以上80 $\mu\text{m}$ 以下,所述区域P'为区域P'中的、从陶瓷层1与钎料层3的界面起在铜层2侧的50 $\mu\text{m}$ 以内的区域。

[0104] 而且,至少一部分存在于区域P'的铜晶体中,优选不含粒径超过350 $\mu\text{m}$ 的晶体,更优选不含粒径超过300 $\mu\text{m}$ 的晶体。

[0105] [陶瓷层1的材质]

[0106] 陶瓷层1的材质只要为陶瓷材料就没有特别限定。

[0107] 可以是例如:氮化硅、氮化铝等氮化物系陶瓷;氧化铝、氧化锆等氧化物系陶瓷;碳化硅等碳化物系陶瓷;硼化镧等硼化物系陶瓷等。

[0108] 从与铜层2的接合强度的观点出发,优选氮化铝、氮化硅等非氧化物系陶瓷。此外,从优异的机械强度、破坏韧性的观点出发,优选氮化硅。

[0109] [用于构成铜层2的材料]

[0110] 在制造本实施方式的复合体时,特别重要的是用于构成铜层2的材料的选择。通过适当地选择用于形成铜层2的材料,能够制造具有期望的D1、D2、D1'的复合体。若材料的选择不合适,则难以制造具有期望的D1等的复合体。

[0111] 具体而言,通过使用三菱伸铜株式会社制造的无氧铜板OFCG材料(OFCG:Oxygen-Free Copper Grain control的缩写)作为用于构成铜层2的材料,能够制造具有期望的D1等的复合体。

[0112] 根据本申请的发明人的见解,使用常规的无氧铜板(OFC材料)的情况下,铜板中的铜晶体会因利用钎料将陶瓷板与铜板接合时的加热(800 $^{\circ}\text{C}$ 左右)而“生长”,导致铜晶体粗大化(即,D1超过100 $\mu\text{m}$ )。

[0113] 另一方面,虽然详细机制不明,但是,上述无氧铜板OFCG材料在抑制由钎料接合时的加热所致的铜晶体生长方面进行了改进,因此可抑制铜晶体的生长。结果,能够得到D1为30 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下等的复合体。

[0114] 另外,对于抑制由钎料接合时的加热所致的铜晶体生长的“改进”,考虑了各种情况。认为其一是使用压延铜板(通过大的压力而压延的OFC材料)作为铜层2的材料。

[0115] 本申请的发明人推测,作为压延的结果,压延铜板中的铜晶体发生变形或晶体取向发生改变,这些与晶体生长的抑制有关。

[0116] 制造商声称,上述三菱伸铜株式会社的无氧铜板OFCG材料通过包括压延工序的工序而制造,这一点仅供参考。

[0117] [用于形成钎料层3的钎料]

[0118] 从使耐热循环特性更良好的观点等出发,钎料层3优选由包含Ag、Cu及Ti、Sn及/或In的钎料构成。从控制D1、D2、D1'等的数值的观点出发,使用组成适当的钎料也是重要的。

[0119] 关于钎料的配方中的Ag/Cu比,通过使Ag粉末的配合比高于作为Ag与Cu的共晶组

成的72质量%:28质量%,能够防止富Cu相的粗大化、形成富Ag相连续的钎料层组织。

[0120] 另外,Ag粉末的配合量多、Cu粉末的配合量少时,有时在接合时Ag粉末未完全熔融而作为接合孔隙残留。因此,作为Ag粉末与Cu粉末、Sn粉末或In粉末的配合比,优选列举下述组成:Ag粉末:85.0质量份以上95.0质量份以下;Cu粉末:5.0质量份以上13.0质量份以下;Sn粉末或In粉末:0.4质量份以上3.5质量份以下。

[0121] 作为上述的Ag粉末,可以使用比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下的Ag粉末。通过使用比表面积合适的Ag粉末,能够充分抑制粉末的聚集、接合不良、接合孔隙的形成等。需要说明的是,比表面积的测定中,可以应用气体吸附法。

[0122] 关于Ag粉末的制法,通常利用雾化法、湿式还原法等来制作。

[0123] 作为上述的Cu粉末,为了使富Ag相连续,可以使用比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、且利用激光衍射法测得的体积基准的粒度分布中的中值粒径D50为 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 以下的Cu粉末。通过使用比表面积、粒径合适的Cu粉末,能够实现抑制接合不良、抑制富Ag相因富Cu相而不连续等。

[0124] 上述的钎料粉末中所含的Sn或In为用于减小钎料相对于陶瓷板的接触角、改善钎料的润湿性的成分。它们的配合量优选为0.4质量份以上3.5质量份以下。

[0125] 通过适当调节配合量,能够使相对于陶瓷板的润湿性更合适,能够减少接合不良的可能性。另外,能够减小下述可能性:钎料层3中的富Ag相因富Cu相而不连续,钎料成为破裂起点,热循环特性下降。

[0126] 作为上述的Sn粉末或In粉末,可以使用比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下、且D50为 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下的粉末。

[0127] 通过使用比表面积、粒径适当的粉末,能够减小接合不良的可能性、产生接合孔隙的可能性。

[0128] 从提高与氮化铝基板、氮化硅基板的反应性等观点出发,钎料优选包含活泼金属。具体而言,由于钛与氮化铝基板、氮化硅基板的反应性高、能够使接合强度非常高而优选包含钛。

[0129] 钛等活泼金属的添加量相对于Ag粉末、Cu粉末与Sn粉末或In粉末的合计100质量份优选为1.5质量份以上5.0质量份以下。通过将活泼金属的添加量调节为合适量,能够进一步提高相对于陶瓷板的润湿性,能够进一步抑制接合不良的发生。另外,能够抑制未反应的活泼金属的残留,还能够抑制富Ag相的不连续等。

[0130] 钎料可以通过至少将上述金属粉末与根据需要的有机溶剂、粘结剂混合而得到。混合中,可以使用研磨机、自传公转混合机、行星式混合机、三辊机等。由此,能够得到例如膏状的钎料。

[0131] 这里能够使用的有机溶剂没有特别限定。可列举例如甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、异佛尔酮、甲苯、乙酸乙酯、萘品醇、二乙二醇单丁醚、12-酯醇(Texanol)等。

[0132] 这里能够使用的粘结剂没有特别限定。可列举例如聚甲基丙烯酸异丁酯、乙基纤维素、甲基纤维素、丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂等高分子化合物。

[0133] [各层的厚度(平均厚度)]

[0134] 典型而言,陶瓷层1的厚度为 $0.1\text{mm}$ 以上 $3.0\text{mm}$ 以下。考虑到基板整体的散热特性、热阻率降低等,优选为 $0.2\text{mm}$ 以上 $1.2\text{mm}$ 以下,更优选为 $0.25\text{mm}$ 以上 $1.0\text{mm}$ 以下。

[0135] 典型而言,铜层2的厚度为0.1mm以上1.5mm以下。从散热性等观点出发,优选为0.3mm以上,更优选为0.5mm以上。

[0136] 钎料层3的厚度只要能够将陶瓷层1与铜层2接合,就没有特别限定。典型而言,为3 $\mu\text{m}$ 以上40 $\mu\text{m}$ 以下,优选为4 $\mu\text{m}$ 以上25 $\mu\text{m}$ 以下,更优选为5 $\mu\text{m}$ 以上15 $\mu\text{m}$ 以下。

[0137] [附加层等]

[0138] 本实施方式的复合体可以还具备上述3层以外的附加层。

[0139] 例如,本实施方式的复合体可以为下述5层构成,即以陶瓷层1为中心层,在其两面介由钎料层3而具备铜层2。

[0140] 在为上述那样的5层构成时,优选陶瓷层1的至少一面侧的D1、D2/D1、D1'等处于上述的数值范围。

[0141] 其中,从进一步减少裂纹和降低复合体整体的应力产生、应变、翘曲等观点出发,更优选在陶瓷层1的两面中D1、D2/D1、D1'等处于上述的数值范围。

[0142] 即,在上述5层结构的复合体中,陶瓷层1与钎料层3的界面存在“2个”时,更优选:

[0143] (i) 在从2个界面中的一个界面(第一界面)起、靠近该第一界面侧的铜层2侧设定区域P1,

[0144] (ii) 另外,在从2个界面中的另一个界面(第二界面)起、靠近该第二界面侧的铜层2侧设定另一个区域P1,

[0145] 并且,在这2个区域P1两者中,D1、D2/D1、D1'等处于上述数值范围。

[0146] [复合体的形状、大小等]

[0147] 如前所述,本实施方式的复合体为平板状。

[0148] 典型而言,本实施方式的复合体为10mm $\times$ 10mm至200mm $\times$ 200mm左右的大小的大致矩形。

[0149] 慎重起见,需要说明的是,本实施方式的复合体典型而言具有能够定义前述的“长度1700 $\mu\text{m}$ 的区域P”、“长度1700 $\mu\text{m}$ 的区域P'”的程度的大小。

[0150] [复合体的切断、铜晶体的测定/计测/分析等]

[0151] 对本实施方式的复合体的“截面”的铜晶体的粒径的测定方法等进行说明。

[0152] 首先,例如如下所述地得到用于测定铜晶体的粒径的“截面”。

[0153] (1) 用仿形机沿着垂直于主面且通过复合体的重心的截面将复合体(或后述的陶瓷电路基板)切断,使复合体截面露出。

[0154] (2) 对切断后的复合体进行树脂包埋,制作树脂包埋体。

[0155] (3) 将制作的树脂包埋体中的复合体截面用金刚石磨粒进行抛光。

[0156] 然后,对于上述的经研磨的复合体截面,利用电子背散射衍射法得到关于铜晶体的粒子/晶界/晶体取向等的的数据,对该数据进行分析,由此可以求出D1、D2、D1'等。

[0157] (电子背散射衍射法取Electron Back Scattering Diffraction的首字母,也称为EBSD法。)

[0158] 本说明书中,如下所述第求出每个铜晶体粒子的粒径(成为计算D1、D2等“平均”粒径的基础的各粒子的粒径)。该计算也可参照图3。

[0159] (1) 引一条通过上述截面中观察到的1个粒子(设为粒子A)的几何学重心的直线L。计测该直线与粒子A的晶界相交的2点间的距离 $d_1$ 。

[0160] (2) 使直线L以粒子A的几何学重心为中心旋转 $2^\circ$ 。计测该旋转后的直线与粒子A的晶界相交的2点间的距离 $d_2$ 。

[0161] (3) 反复进行上述(2)的操作,直至直线L旋转 $180^\circ$ 为止,计测直线与粒子A的晶界相交的2点间的距离 $d_3$ 、 $d_4$ 、 $\dots$ 。

[0162] (4) 将得到的 $d_1$ 、 $d_2$ 、 $d_3$ 、 $d_4$ 、 $\dots$ 的平均值作为粒子A的粒径。

[0163] [复合体的制造方法、电路的形成]

[0164] 本实施方式的复合体例如可以通过以下工序来制造。

[0165] (1) 将钎料膏涂布于陶瓷板的一面或两面,使铜板与该涂布面接触。

[0166] (2) 在真空中或非活性气氛中进行加热处理,由此使陶瓷板和铜板接合。

[0167] 上述(1)中将钎料膏涂布于陶瓷板的方法没有特别限定。可列举例如滚涂机法、丝网印刷法、转印法等。从容易均匀地进行涂布的角度出发,优选丝网印刷法。

[0168] 丝网印刷法中,为了均匀地涂布钎料膏,优选将钎料膏的粘度控制在 $5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。另外,通过将钎料膏中的有机溶剂量调节为5质量%以上17质量%以下、将粘结剂量调节为2质量%以上8质量%以下,由此能够提高印刷性。

[0169] 关于上述(2)的陶瓷板与铜板的接合,优选在真空中或氮气、氩气等非活性气氛中于 $770^\circ\text{C}$ 以上 $830^\circ\text{C}$ 以下的温度处理10分钟以上60分钟的时间。

[0170] 通过将温度设为 $770^\circ\text{C}$ 以上及/或将处理时间设为10分钟以上,来自铜板的铜的熔渗量充分多,能够使陶瓷板与铜板的接合性足够牢固。

[0171] 另一方面,通过将温度设为 $830^\circ\text{C}$ 以下及/或将处理时间设为60分钟以下,可以得到以下优点:容易确保钎料层中的富Ag相的连续性;抑制钎料向铜板中的过度扩散;抑制由铜的重结晶导致的铜晶体粗大化;能够降低由陶瓷与铜的热膨胀率差异带来的应力;等等。

[0172] 通过上述(1)及(2)那样的工序,能够得到本实施方式的复合体(具备陶瓷层1、铜层2和存在于这两层之间的钎料层3)。

[0173] <陶瓷电路基板>

[0174] 可以对得到的复合体进一步进行处理/加工。

[0175] 例如,可以去除复合体中的铜层2的至少一部分而形成电路。更具体而言,可以通过蚀刻去除铜层2、钎料层3的一部分而形成电路图案。由此,能够得到陶瓷电路基板。

[0176] 以下说明在复合体上形成电路图案而得到陶瓷电路基板的步骤。

[0177] • 蚀刻掩膜的形成

[0178] 首先,在铜层2的表面形成蚀刻掩膜。

[0179] 作为形成蚀刻掩膜的方法,可适当采用照片显影法(抗蚀剂法)、丝网印刷法、使用互应化学公司制PER400K油墨的喷墨印刷法等已知技术。

[0180] • 铜层2的蚀刻处理

[0181] 为了形成电路图案,进行铜层2的蚀刻处理。

[0182] 对于蚀刻液,没有特别限制。可以使用通常使用的氯化铁溶液、氯化铜溶液、硫酸、双氧水等。作为优选例子,可列举氯化铁溶液、氯化铜溶液。通过调节蚀刻时间,可以使铜电路的侧面产生倾斜。

[0183] • 钎料层3的蚀刻处理

[0184] 在通过蚀刻去除了铜层2的一部分的复合体上残留有所涂布的钎料、其合金层、氮

化物层等。因此,通常使用卤化铵水溶液、硫酸、硝酸等无机酸、包含双氧水的溶液来将它们去除。通过调节蚀刻时间、温度、喷雾压力等条件,可以调节钎料突出部的长度及厚度。

[0185] • 蚀刻掩膜的剥离

[0186] 剥离蚀刻处理后的蚀刻掩膜的方法没有特别限定。通常为浸渍于碱水溶液的方法等。

[0187] • 镀覆/防锈处理

[0188] 从提高耐久性、抑制经时变化等观点出发,可以进行镀覆处理或防锈处理。

[0189] 作为镀覆,可列举镀Ni、镀Ni合金、镀Au等。关于镀覆处理的具体方法,可通过下述方法来进行:(i)经过脱脂、化学研磨、基于Pd活化药液的前处理工序后、使用含有次磷酸盐的药液作为Ni-P无电解镀覆液的常规无电解镀覆法;(ii)使电极与铜电路图案接触而进行电镀的方法;等等。

[0190] 防锈处理例如可以通过苯并三唑系化合物来进行。

[0191] <功率模块>

[0192] 例如,在如上述那样形成了铜电路的陶瓷电路基板的、其铜电路上配置适当的半导体元件。由此,能够得到搭载有陶瓷电路基板的功率模块。

[0193] 关于功率模块的具体构成、详细情况可参见例如前述的专利文献1至3的记载、日本特开平10-223809号公报的记载、日本特开平10-214915号公报的记载等。

[0194] 以上对本发明的实施方式进行了说明,但这些为本发明的例示,也可以采取上述以外的各种构成。另外,本发明不受上述实施方式的限定,在能够实现本发明目的的范围内的变形、改良等也包括在本发明中。

[0195] 实施例

[0196] 基于实施例及比较例详细说明本发明的实施方式。需要说明的是,本发明不受实施例限定。

[0197] <陶瓷-铜复合体的制作>

[0198] [实施例1]

[0199] 作为钎料(含活泼金属),准备相对于Ag粉末(福田金属箔粉工业株式会社制:Ag-HWQ 2.5 $\mu$ m)89.5质量份、Cu粉末(福田金属箔粉工业株式会社制:Cu-HWQ 3 $\mu$ m)9.5质量份、Sn粉末(福田金属箔粉工业株式会社制:Sn-HPN 3 $\mu$ m)1.0质量份的总计100质量份而含有氢化钛粉末(Tohotec株式会社制:TCH-100)3.5质量份的钎料。

[0200] 将上述钎料、粘结剂树脂PIBMA(聚甲基丙烯酸异丁酯,三菱化学株式会社“Dianal”)与溶剂萘品醇混合,得到钎料膏。

[0201] 通过丝网印刷法将该钎料膏涂布在氮化硅基板的两面,使得各面上的干燥厚度达到约10 $\mu$ m。作为氮化硅基板,使用电化株式会社制的大小为厚0.32mm、长45mm $\times$ 宽45mm的基板。

[0202] 然后,在氮化硅基板的两面重叠铜板(具体如后述表1所示),在 $1.0 \times 10^{-3}$ Pa以下的真空中、在780 $^{\circ}$ C、30分钟的条件加热,将氮化硅基板与铜板用钎料接合。由此,得到利用钎料使氮化硅基板与铜板接合而成的陶瓷-铜复合体。

[0203] 在接合而成的铜板上印刷蚀刻抗蚀剂,用氯化铁溶液进行蚀刻而形成电路图案。进一步用氟化铵/过氧化氢溶液去除钎料层、氮化物层。镀覆工序经过了脱脂、基于化学研

磨的前处理工序后,利用苯并三唑系化合物进行了防锈处理。

[0204] 通过以上,得到去除上述的陶瓷-铜复合体的铜层的一部分而形成了电路的、陶瓷电路基板。

[0205] [实施例2至10、比较例1至10]

[0206] 作为铜板,使用表1中记载的铜板,使钎料的金属成分为后述表1所记载的金属成分,另外使接合条件如后述表1的记载,除此以外与实施例1同样地操作,将氮化硅基板与铜板用钎料接合。然后进行蚀刻处理等,得到陶瓷电路基板。

[0207] [表1]

[0208] 表1

[0209]

实施例/比较例编号	铜板	钎料金属成分					接合条件	
		Ag (质量份)	Cu (质量份)	Sn (质量份)	In (质量份)	TiH <sub>2</sub> (质量份)	接合温度 (°C)	保持时间 (分钟)
实施例1	铜板1	89.5	9.5	1.0	-	3.5	780	30
实施例2	铜板1	89.5	9.5	1.0	-	3.5	830	50
实施例3	铜板1	93.0	5.5	1.5	-	3.5	810	40
实施例4	铜板1	89.0	9.0	2.0	-	3.5	800	300
实施例5	铜板1	85.0	13.0	2.0	-	3.5	800	30
实施例6	铜板1	88.0	8.5	3.5	-	3.5	775	30
实施例7	铜板1	89.5	9.5	-	1.0	3.5	780	30
实施例8	铜板1	88.5	8.5	-	3.0	3.5	775	40
实施例9	铜板1	89.5	9.5	-	1.0	3.5	830	50
实施例10	铜板1	85.0	13.0	-	2.0	3.5	800	30
比较例1	铜板2	89.5	9.5	1.0	-	3.5	780	30
比较例2	铜板2	90.0	10.0	-	-	3.5	780	30
比较例3	铜板2	88.9	10.0	0.1	-	3.5	810	30
比较例4	铜板2	87.5	7.5	5.0	-	3.5	790	20
比较例5	铜板2	87.5	7.5	-	5.0	3.5	790	40
比较例6	铜板2	88.9	10.0	-	0.1	3.5	810	30
比较例7	铜板2	89.5	9.5	1.0	-	7.0	820	45
比较例8	铜板2	89.5	9.5	1.0	-	3.5	840	90

[0210] 表1中,铜板1及铜板2为以下铜板。任一铜板中的铜晶体的粒径均为20 $\mu$ m左右。

[0211] • 铜板1:三菱伸铜株式会社制,无氧铜板OFCG材料(OFCG:Oxygen-Free Copper Grain control的缩写),厚度为0.8mm的压延铜板

[0212] • 铜板2:三菱伸铜株式会社制,无氧铜板OFC材料(OFC:Oxygen-Free Copper的缩写),厚度为0.8mm

[0213] 表1中,关于包含In作为钎料金属成分的例子,使用In粉末(雾化法特级试剂)作为原料。

[0214] <陶瓷-铜复合体的切断、EBSD测定、区域P内的铜晶体的粒径的计算等>

[0215] 首先,通过以下步骤得到测定用的“截面”。

[0216] (1) 将各实施例及比较例中得到的陶瓷电路基板沿着垂直于主面且通过基板重心(长45mm $\times$ 宽45mm的氮化硅基板的大致中心)的截面进行切断。切断中使用仿形机。

[0217] (2) 对切断后的陶瓷电路基板进行树脂包埋,制作树脂包埋体。

[0218] (3) 对所制作的树脂包埋体中的复合体截面,用金刚石磨粒进行抛光。

[0219] 对于上述研磨后的基板截面,利用电子背散射衍射法进行测定。

[0220] 具体而言,首先,在上述研磨后的基板截面的大致中心附近沿着截面的长边方向

设定1700mm的区域P。对于该区域P内的铜层,在加速电压15kV的条件下利用电子束背散射衍射(EBSD)法进行分析,得到数据。EBSD法使用了株式会社日立高技术公司制的SU6600型场发射型扫描显微镜、及株式会社TSL Solutions制的分析装置。

[0221] 将测定数据通过株式会社TSL Solutions制的软件:OIM Data Analysis 7.3.0进行可视化,制作晶体取向图。用图像处理软件对该晶体取向图进行分析,由此求出区域P整体中的铜晶体的平均晶体粒径D2。

[0222] 另外,还通过用相同图像处理软件进行分析,求出至少一部分存在于区域P1中的铜晶体的平均晶体粒径D1,所述区域P1为在区域P内的以陶瓷层与钎料层之间的界面为基准、从该界面起在钎料层侧的50 $\mu\text{m}$ 以内的区域。

[0223] 上述中,作为图像处理软件,使用了Media Cybernetics公司制的Image-Pro Plus Shape Stack 6.3版。如前所述,引一条通过经可视化的粒子的几何学重心的直线L等来求出每个晶体的粒径。然后,对得到的多个粒径取平均,求出D1或D2(关于这些,由软件自动进行处理而计算数值)。

[0224] 进一步由晶体取向图的信息判定至少一部分存在于区域P1中的铜晶体中是否包含粒径超过350 $\mu\text{m}$ 的晶体。

[0225] <区域P'内的铜晶体的粒径等>

[0226] 在陶瓷电路基板的截面中,作为不同于区域P(与区域P不重叠)的区域,设定了截面的长边方向的长度为1700 $\mu\text{m}$ 的区域P'。

[0227] 在该区域P'中,进行与上述同样的测定、分析等,求出至少一部分存在于区域P1'中的铜晶体的平均晶体粒径D1'。在后述表2中记载D1'是否处于30 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下(D1'“处于”30 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下时记为○,“未处于”时记为×)。

[0228] 另外,对至少一部分存在于区域P1'的铜晶体中是否包含粒径超过350 $\mu\text{m}$ 的晶体这一点进行判定。

[0229] <热循环试验、裂纹评价>

[0230] 对于各实施例及比较例的陶瓷电路板,反复进行3000次下述热循环,所述热循环以“于-55 $^{\circ}\text{C}$ 15分钟、于25 $^{\circ}\text{C}$ 15分钟、于175 $^{\circ}\text{C}$ 15分钟、于25 $^{\circ}\text{C}$ 15分钟”为1个循环,由此进行热循环试验。

[0231] 试验后,通过氯化铁及氟化铵/过氧化氢蚀刻将铜板及钎料层剥离,使氮化硅基板露出。然后,对于该氮化硅基板整体,通过扫描仪以600dpi $\times$ 600dpi的分辨率进行扫描,用图像分析软件GIMP2(阈值140)进行二值化。基于该二值化数据计算氮化硅基板的水平方向中存在的裂纹的面积,用该值除以去除前的铜的面积,再乘以100,求出“水平裂纹率”(面积%)。

[0232] 将裂纹率为0.0至2.0%时记为○(良好),除此以外时记为×(不良)。

[0233] 将粒径等的分析结果、裂纹评价结果等汇总示于表2。

[0234] [表2]

实施例 /比较例 编号	至少一部分存在于 区域P1中的铜晶体 的平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	区域P整体中的 铜晶体的 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	D2/D1	至少一部分存在于 区域P1中的 铜晶体中是否包含 粒径超过 $350\mu\text{m}$ 的晶体	至少一部分存在于 区域P1'中的铜晶体 的平均粒径D1' 是否为 $30\mu\text{m}$ 以下 $100\mu\text{m}$ 以下	至少一部分存在于 区域P1'的铜晶体中 是否包含粒径超过 $350\mu\text{m}$ 的晶体	水平裂纹率 (面积%)	水平裂纹率 评价
实施例1	68	73	1.1	无	○	无	0.3	○
实施例2	90	85	0.9	无	○	无	1.5	○
实施例3	70	45	0.6	无	○	无	0.8	○
实施例4	90	65	0.7	无	○	无	1.0	○
实施例5	80	84	1.1	无	○	无	1.5	○
实施例6	65	78	1.2	无	○	无	0.9	○
实施例7	63	95	1.5	无	○	无	0.6	○
实施例8	68	52	0.8	无	○	无	0.9	○
实施例9	90	88	1.0	无	○	无	1.7	○
实施例10	75	62	0.8	无	○	无	1.5	○
比较例1	131	110	0.8	有	×	有	3.5	×
比较例2	150	132	0.9	有	×	有	2.5	×
比较例3	130	117	0.9	有	×	有	3.1	×
比较例4	145	134	0.9	有	×	有	2.8	×
比较例5	142	127	0.9	有	×	有	3.4	×
比较例6	130	111	0.9	有	×	有	2.5	×
比较例7	150	139	0.9	有	×	有	5.2	×
比较例8	160	125	0.8	有	×	有	4.6	×

表2

[0235] 如表2所示,使用三菱伸铜株式会社的无氧铜板OFCG材料等作为铜层的原料而制造的、实施例1至10的陶瓷-铜复合体(确切地说,对该复合体进行蚀刻而得的陶瓷电路基

板)中,至少一部分存在于区域P1中的铜晶体的平均晶体粒径D1处于30 $\mu\text{m}$ 以上100 $\mu\text{m}$ 以下。

[0236] 并且,即使在严苛条件的热循环试验后,水平裂纹的产生也得到抑制。

[0237] 另一方面,使用三菱伸铜株式会社的无氧铜板OFC材料等作为铜层的原料而制造的比较例1至8的陶瓷-铜复合体(确切地说,对该复合体进行蚀刻而得的陶瓷电路板)中,至少一部分存在于区域P1中的铜晶体的平均晶体粒径D1超过100 $\mu\text{m}$ 。

[0238] 并且,在热循环试验中确认到,产生了明显多于实施例1至10的水平裂纹。

[0239] 由上述可理解,为了得到本实施方式的陶瓷-铜复合体/陶瓷电路板,选择构成铜层的材料是重要的。

[0240] 另外可理解,通过相对地减小铜层中的陶瓷层附近的铜晶体的平均晶体粒径,(通过“晶界滑移”)热循环所致的应力得以缓和、降低,水平裂纹的产生得以减少。

[0241] 本申请以2018年11月22日提出申请的日本申请日本特愿2018-218964号为基础主张优先权,将其公开的全部内容援引于此。

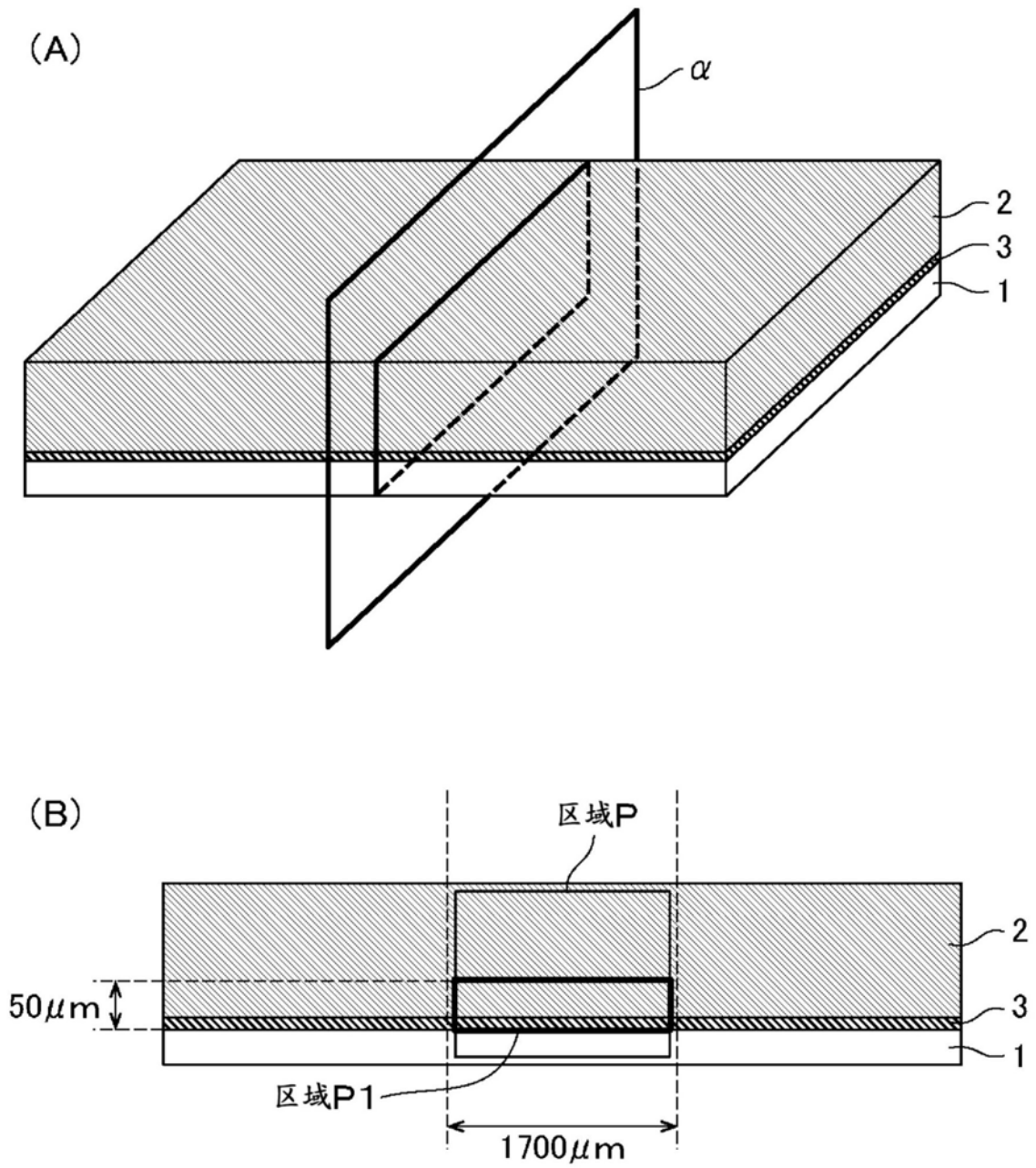


图1

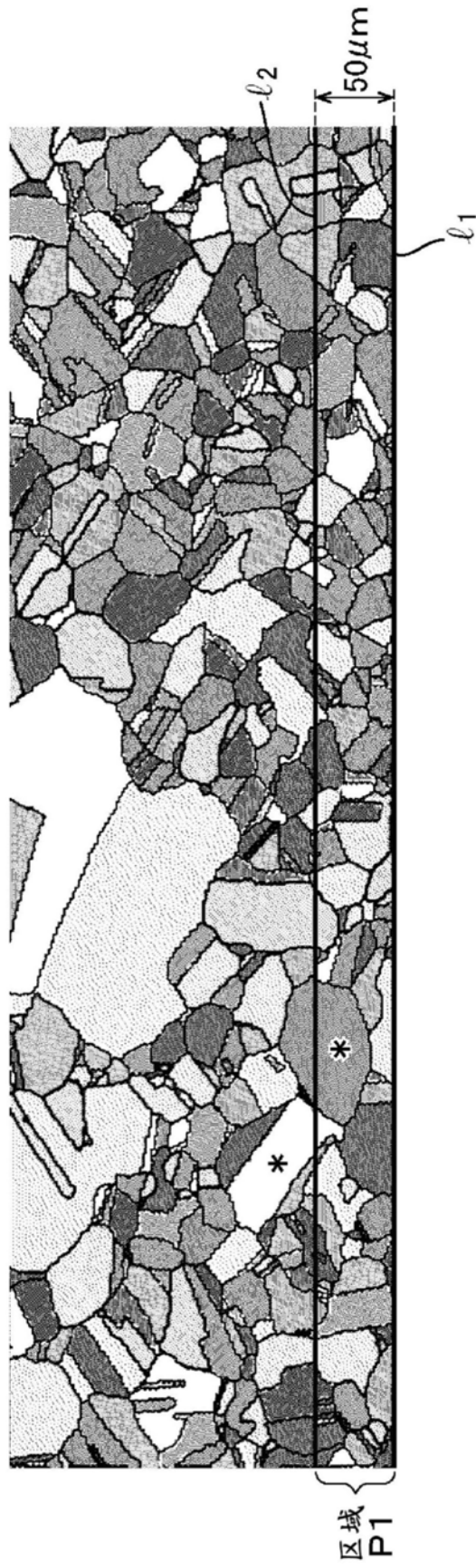


图2

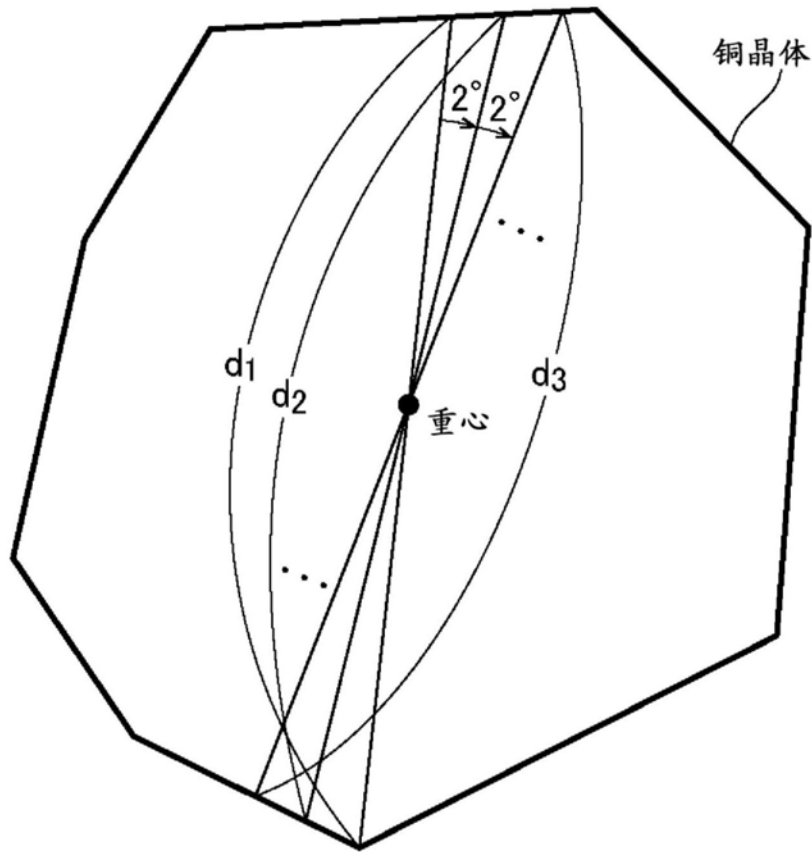


图3