



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108698935 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 201780012066.4

(73) 专利权人 贺利氏德国有限两合公司

(22) 申请日 2017.02.16

地址 德国哈瑙

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 K·赫布斯特 C·穆舍尔克瑙茨

申请公布号 CN 108698935 A

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司 11287

(43) 申请公布日 2018.10.23

代理人 刘锋

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

16157594.9 2016.02.26 EP

C04B 35/111 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C04B 37/02 (2006.01)

2018.08.17

H01L 23/15 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H01L 23/373 (2006.01)

PCT/EP2017/053450 2017.02.16

审查员 张爽

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/144332 DE 2017.08.31

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

铜-陶瓷复合物

(57) 摘要

本发明涉及一种铜-陶瓷复合物，其包含：含有氧化铝的陶瓷衬底；在所述陶瓷衬底上的铜或铜合金涂层；所述氧化铝的以所述氧化铝粉粒的形状因子R的算术平均值形式定义的平均粉粒形状因子R<sub>a</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)为至少0.4。

1. 一种铜-陶瓷复合物, 其包含
  - 含有氧化铝的陶瓷衬底,
  - 存在于所述陶瓷衬底上的由铜或铜合金构成的涂层,  
其中所述氧化铝的粉粒各自具有最大粉粒直径 $d_{K,max}$ 、在 $d_{K,max}$ 的一半长度处确定的垂直于 $d_{K,max}$ 延伸的粉粒直径 $d_{K,ortho}$ 和形状因子 $R_K = d_{K,ortho}/d_{K,max}$ , 并且所述氧化铝的以所述粉粒的形状因子 $R_K$ 的算术平均值形式测定的平均粉粒形状因子 $R_a(A1_2O_3)$ 为至少0.4。
2. 根据权利要求1所述的铜-陶瓷复合物, 其中所述氧化铝的粒度在0.01μm到25μm范围内。
3. 根据权利要求1或2所述的铜-陶瓷复合物, 其中所述氧化铝的平均粉粒形状因子 $R_a(A1_2O_3) \geq 0.60$ 。
4. 根据权利要求1或2所述的铜-陶瓷复合物, 其中所述陶瓷衬底含有至少65重量%的所述氧化铝。
5. 根据权利要求1或2所述的铜-陶瓷复合物, 其中所述由铜或铜合金构成的涂层通过DCB方法涂覆于所述陶瓷衬底上。
6. 根据权利要求1或2所述的铜-陶瓷复合物, 其中所述由铜或铜合金构成的涂层至少部分地经结构化以形成电接触区域。
7. 根据权利要求1或2所述的铜-陶瓷复合物, 其中所述由铜或铜合金构成的涂层在其区域的至少70%具有介于0.2-1.2mm范围内的厚度; 和/或所述陶瓷衬底在其区域的至少70%具有介于0.2-1.2mm范围内的厚度。
8. 一种模组, 其含有至少一种根据权利要求1到7中任一权利要求所述的铜-陶瓷复合物和一或多个接合线。

## 铜-陶瓷复合物

[0001] 本发明涉及一种铜-陶瓷复合物,以及含有此复合物并且可以用于电力电子组件中的模组。

[0002] 陶瓷电路支撑件具有高导热性、高尺寸稳定性或机械强度以及高绝缘强度,因而在大功率电子元件领域中备受关注。

[0003] 如直接铜接合(通常称为DCB方法)或活性金属钎焊(通常称为AMB方法)的各种方法可用于使陶瓷衬底金属化。

[0004] 在陶瓷衬底被金属化之后所获得的复合物材料也被称为金属-陶瓷衬底或金属-陶瓷复合物。如果其例如通过DCB方法生产,那么也常使用术语“DCB衬底”。

[0005] DCB方法利用了氧气使铜的熔点1083°C降低到1065°C的共晶熔点这一事实。在陶瓷衬底金属化之前使铜箔氧化或在高温方法期间(例如在介于1065°C到1080°C范围内的温度下)引入氧气会形成薄共晶熔融层。此层与陶瓷衬底的表面反应,以使得陶瓷和金属可以彼此牢固地接合。

[0006] DCB方法描述于例如US 3,744,120或DE 23 19 854中。

[0007] 举例来说,金属化可以仅在陶瓷衬底的一个侧面上进行(“单层接合”SLB),或作为一个替代方案,在陶瓷衬底的两个侧面上同时进行(“双层接合”DLB)。还有可能首先通过第一SLB步骤来使衬底的第一侧面金属化,随后还在另一SLB步骤中使衬底的相对侧面金属化。

[0008] 也已知例如通过蚀刻方法来使经过涂覆的金属涂层结构化以形成导体迹线。

[0009] 在许多电力电子应用中,金属-陶瓷复合物会经受高温变化应力,在这种情况下可能发生显著的温度变化(例如介于-40°C到+150°C范围内)。

[0010] 由于陶瓷衬底和金属涂层的热膨胀系数不同,因此在发生温度波动的情况下在这些层之间的过渡处产生大量机械应力,并且这些应力最终可能引起金属从陶瓷表面至少部分脱离。众所周知,在宏观水平上,在金属层外周区中对其进行特定结构化,可以减小拉伸和压缩应力,并且因此改进耐热冲击性。DE 40 04 844 A1和DE43 18 241 A1描述陶瓷衬底上的金属涂层,所述涂层在其边缘处具有呈凹口或孔洞形式的外周弱化部分。

[0011] 在操作期间发生的温度变化应力可导致陶瓷中破裂形成。此外,在运输期间或在安装到电子组件期间,可能出现机械应力,其同样导致陶瓷中破裂形成。

[0012] 为了尽可能地减少由于温度变化应力或其它机械应力引起的陶瓷中破裂形成,金属-陶瓷复合物的陶瓷衬底应该具有极高的机械强度(例如呈极高的弯曲断裂强度形式)。

[0013] 应用于电子元件的铜-陶瓷复合物的其它相关特性为高导热性;高耐热冲击性;金属涂层与陶瓷表面之间的极牢固接合,其中即使在长时间的温度变化应力下,此接合也应保持足够强;以及铜层相对于接合线的良好接合行为。

[0014] 在DE 10 2012 110 322中,关于其粉粒结构(即,其在微观水平上的结构)更详细地定义金属-陶瓷复合物的陶瓷衬底。陶瓷衬底含有用氧化锆加强的氧化铝,其中氧化铝的平均粒度介于2-8μm范围内,并且Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉粒的粉粒边界长度与粉粒边界的总长度之比>0.6。根据DE 10 2012 110 322,此粉粒结构有助于改进导热性。

[0015] 本发明的一个目标是提供一种具有改进的特性概况,确切地说,具有高机械强度的金属-陶瓷复合物。

[0016] 所述目标通过一种铜-陶瓷复合物来实现,所述铜-陶瓷复合物包含

[0017] -含有氧化铝的陶瓷衬底,

[0018] -存在于所述陶瓷衬底上的由铜或铜合金构成的涂层,

[0019] 其中所述氧化铝的粉粒各自具有最大粉粒直径 $d_{K,max}$ 、在 $d_{K,max}$ 的一半长度处确定的垂直于 $d_{K,max}$ 延伸的粉粒直径 $d_{K,ortho}$ 和形状因子 $R_K = d_{K,ortho}/d_{K,max}$ ,并且所述氧化铝的以所述粉粒的形状因子 $R_K$ 的算术平均值形式测定的平均粉粒形状因子 $R_a(A1_2O_3)$ 为至少0.4。

[0020] 铜-陶瓷复合物的陶瓷衬底一般是由小晶粒(其也被称为粉粒)组成的多晶材料。在微观水平上,可以在其粉粒结构(例如粒度分布、粉粒形状、纹理……等)方面对多晶材料进行更详细表征。

[0021] 在本发明的情形下,已出人意料地发现,当陶瓷衬底的 $A1_2O_3$ 粉粒在其于与陶瓷衬底表面平行的平面中的二维投影中具有几乎圆形(circular)或圆状(round)的形状时,可以实现机械强度的改进。

[0022] 改进的机械强度尤其表现在改进的弯曲断裂强度。根据本发明,陶瓷的弯曲断裂强度改进意谓在三点弯曲测试中导致断裂的力增加。所属领域的技术人员例如已知DIN EN 843-1(2008)的测定陶瓷的弯曲断裂强度。样本几何形状优选地与DIN EN 843-1(2008)中的样本几何形状不同,不同之处在于样本的尺寸为 $20 \times 40 \times 0.38\text{mm}^3$ 或 $20 \times 40 \times 0.63\text{mm}^3$ 。

[0023] 出于本发明的目的,耐热冲击性是铜层与铜-陶瓷衬底的陶瓷分层的耐性或耐性能力,其中在铜层相对于陶瓷的至少一种温度变化之后确定耐性。耐热冲击性改进意谓所耐受温度变化的数目增加。

[0024] 根据本发明,线接合改进意谓使接合线从铜-陶瓷复合物的铜表面脱离所需的力增加。

[0025] 根据本发明,铜粘合强度改进是铜相对于铜-陶瓷复合物的粘合强度使得所接合铜箔从铜-陶瓷复合物的陶瓷表面脱离所需的力增加。所属领域的技术人员由DE102004012231B4(DE102004012231B4的图2和3)已知说明性测量方法。

[0026] 个别 $A1_2O_3$ 粉粒的形状可以由其形状因子 $R_K$ 来表示,其是最大粉粒直径 $d_{K,max}$ 与在 $d_{K,max}$ 的一半长度处确定的垂直于 $d_{K,max}$ 延伸的直径 $d_{K,ortho}$ 之比(即, $R_K = d_{K,ortho}/d_{K,max}$ )。对于具有椭圆形粉粒结构的粉粒,这示意性地展示于图1中。

[0027] 陶瓷衬底中的氧化铝的平均粉粒形状因子 $R_a(A1_2O_3)$ 由 $A1_2O_3$ 粉粒的形状因子 $R_K$ 的算术平均值获得。如果氧化铝材料含有例如高比例的细长粉粒,那么此氧化铝的平均粉粒形状因子将具有相对较低值。另一方面,平均粉粒形状因子越接近值1.0,圆状、圆形 $A1_2O_3$ 粉粒的比例越高。

[0028] 氧化铝的平均粉粒形状因子 $R_a(A1_2O_3)$ 优选地 $\geq 0.60$ ,更优选地 $\geq 0.80$ 。可以用于设定氧化铝粉粒(例如已经在起始衬底生产中)形状的合适方法是所属领域的技术人员已知的。举例来说, $A1_2O_3$ 粉粒的形状可以受到起始衬底生产中烧结时间和烧结温度影响。可以用于在最终铜-陶瓷复合物中实现上述形状因子 $R_a(A1_2O_3)$ 的 $A1_2O_3$ 衬底可商购,或可以通过标准方法获得。

[0029] 氧化铝的粒度优选地在 $0.01\mu\text{m}$ 到 $25\mu\text{m}$ 范围内,更优选地在 $0.3\mu\text{m}$ 到 $23\mu\text{m}$ 范围内,甚

至更优选地在0.5μm到20μm范围内。在本发明的情形下,这些值不应被视为粒度分布的严格下限和上限,而相反地可以变化+/-10%。然而,在一个优选实施例中,这些值是氧化铝粒度分布的下限和上限,粒度不应低于下限,不应超出上限。在此优选实施例中,氧化铝因此不具有处于上述范围外部的任何粉粒。因此,优选的是 $d_{\min}(Al_2O_3) \geq 0.01\mu m$ 并且 $d_{\max}(Al_2O_3) \leq 25\mu m$ ,更优选地 $d_{\min}(Al_2O_3) \geq 0.3\mu m$ 并且 $d_{\max}(Al_2O_3) \leq 23\mu m$ ,甚至更优选地 $d_{\min}(Al_2O_3) \geq 0.5\mu m$ 并且 $d_{\max}(Al_2O_3) \leq 20\mu m$ ,其中 $d_{\min}(Al_2O_3)$ 和 $d_{\max}(Al_2O_3)$ 是氧化铝的最小和最大粒度。在介于这些范围内的氧化铝的粒度下,可以实现对机械强度和导热性的进一步改进。

[0030] 使用 $Al_2O_3$ 粒度分布合适的陶瓷起始材料能够设定铜-陶瓷复合物中的所要 $Al_2O_3$ 粒度。此类陶瓷材料可商购,或可以通过标准方法获得。可以任选地通过对陶瓷起始材料进行热处理来实行粒度微调。

[0031] 如所属领域的技术人员原则上已知的,粒度分布的确定可以基于粉粒数目(即,数量分布),或替代地,基于粉粒质量(即,质量分布)或体积来进行。出于本发明的目的,粒度分布基于粉粒数目来确定。

[0032] 在一个优选实施例中,陶瓷衬底的氧化铝具有粒度数量分布:其中不超过5%的粉粒的粒度小于0.1μm,更优选地小于0.3μm,甚至更优选地小于0.5μm;和/或其中至少95%的粉粒的粒度小于15μm,更优选地小于10μm,甚至更优选地小于7μm。

[0033] 如一般已知的,粒度分布的特征值尤其是其 $d_{50}$ 、 $d_5$ 和 $d_{95}$ 。如下定义 $d_{50}$ (经常也称为中值):50%的粉粒具有小于 $d_{50}$ 的直径。

[0034] 类似地, $d_5$ 是使得5%粉粒具有小于此 $d_5$ 的直径,并且 $d_{95}$ 是使得95%粉粒具有小于此 $d_{95}$ 的直径。

[0035] 粒度分布的算术平均值 $d_{arith}$ 是个别粉粒的粒度的总和除以粉粒的数目。

[0036] 氧化铝粒度数量分布的 $d_{95}$ 优选地 $\leq 15.0\mu m$ ,更优选地在4.0μm到15.0μm范围内,甚至更优选地在4.5μm到10.0μm范围内,再更优选地在5.0μm到8.0μm范围内。氧化铝粒度数量分布的 $d_5$ 优选地 $\geq 0.1\mu m$ ; $d_5$ 更优选地在0.1μm到2.5μm范围内,甚至更优选地在0.3μm到2.5μm范围内,再更优选地在0.5μm到2.0μm范围内。以此方式,可以实现对铜-陶瓷复合物中的陶瓷衬底的机械强度和导热性的进一步优化。

[0037] 氧化铝粒度数量分布的优选 $d_{50}$ 在例如1.0μm到3.0μm范围内。

[0038] 出于本发明的目的,优选的可以是选择氧化铝粒度数量分布的 $d_5$ 、 $d_{95}$ 和 $d_{50}$ 值以使得其满足以下条件:

[0039]  $9.5 \geq (d_{95} - d_5) / d_{50} \geq 0.7$

[0040] 粒度分布的对称性可以由中值 $d_{50}$ 与此分布的算术平均值 $d_{arith}$ 之比来表示(即,由比率 $d_{50}/d_{arith}$ 表示;在下文中也被称为粒度数量分布的对称性值S)。此比值越接近1.0,粒度分布越对称。在一个优选实施例中,氧化铝的粒度数量分布具有中值 $d_{50}$ 和算术平均值 $d_{arith}$ 以使得 $d_{50}$ 与 $d_{arith}$ 之比(即, $d_{50}/d_{arith}$ )在0.75到1.10范围内,更优选地在0.78到1.05范围内,甚至更优选地在0.80到1.00范围内。以此方式,可以实现对金属-陶瓷复合物中的陶瓷衬底的机械强度和导热性的进一步优化。可以用于设定氧化铝中(例如已经在起始衬底生产中)粒度分布的对称性的合适方法是所属领域的技术人员已知的。举例来说,粒度分布的对称性可以受到起始衬底生产中烧结时间和烧结温度影响。可以用于在最终铜-陶瓷复合物中实现上述对称性值的 $Al_2O_3$ 衬底可商购,或可以通过标准方法获得。

[0041] 粒度分布宽度可以由  $d_5$  与  $d_{95}$  之比来表示。在一个优选实施例中, 氧化铝的粒度数量分布具有  $d_5$  和  $d_{95}$  以使得  $d_5$  与  $d_{95}$  之比在0.1到0.4范围内, 更优选地在0.11到0.35范围内, 甚至更优选地在0.12到0.30范围内。以此方式, 可以实现对金属-陶瓷复合物中的陶瓷衬底的机械强度和导热性的进一步优化。

[0042] 在铜-陶瓷复合物中陶瓷衬底的合适厚度是所属领域的技术人员已知的。陶瓷衬底的厚度在其区域的至少70%、更优选地其至少90%乃通常介于0.2-1.2mm范围内。陶瓷衬底的厚度是例如约0.38mm或约0.63mm。

[0043] 优选地选择陶瓷衬底的厚度 ( $D_{cer}$ ) 和陶瓷衬底中氧化铝粒度数量分布的中值  $d_{50}$  以使得  $D_{cer}$  与  $d_{50}$  之比 (即,  $D_{cer}/d_{50}$ ) 在0.001到0.01范围内, 更优选地在0.002到0.009范围内, 甚至更优选地在0.004到0.008范围内。为此目的, 在一个位置处测定陶瓷衬底的厚度  $D_{cer}$ , 并且除以氧化铝粒度数量分布的中值  $d_{50}$ 。比率  $D_{cer}/d_{50}$  优选地在陶瓷衬底的区域的至少70%、更优选地至少90%乃介于0.05到0.40范围内。

[0044] 氧化铝可以任选地用氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 加强。按此类  $ZrO_2$  加强型  $Al_2O_3$  的总质量计, 其通常以0.5-30重量%的比例含有氧化锆。按氧化锆和氧化铝的总质量计, 氧化锆可以继而通常以至多0.01重量%或甚至至多5重量%的比例任选地掺杂有一或多种掺杂氧化物, 确切地说, 氧化钇、氧化钙、氧化铈或氧化镁。

[0045] 陶瓷衬底优选地含有至少65重量%的  $Al_2O_3$ 。如果不存在用于加强  $Al_2O_3$  的  $ZrO_2$ , 那么陶瓷衬底在一定程度上可以例如由至少95重量%、更优选地96重量%的  $Al_2O_3$  组成。

[0046] 如果使用  $ZrO_2$  加强型氧化铝 (其中如上文所提及,  $ZrO_2$  也任选地经过掺杂), 那么陶瓷衬底在一定程度上可以例如由至少96重量%、优选地至少98重量%的此  $ZrO_2$  加强型  $Al_2O_3$  组成。

[0047] 例如, 陶瓷衬底的导热率可以  $\geq 20W/mK$ , 和/或弯曲断裂强度  $\geq 400MPa$ 。

[0048] 陶瓷衬底可以以个别衬底形式存在。作为一个替代方案, 陶瓷衬底也有可能具有一个或多个 (优选地线性的) 优先断裂线, 其将所述陶瓷衬底分成两个或超过两个区, 并且金属涂层 (例如由铜或铜合金构成的涂层) 涂覆在这些区中的至少一个中。关于具有优先断裂线的此类多衬底的结构, 可以参考例如DE 43 19 944 A1和DE 199 27 046 A1。

[0049] 金属-陶瓷复合物中陶瓷衬底 (呈个别衬底或呈多衬底形式) 的合适尺寸 (长度  $\times$  宽度) 是所属领域的技术人员已知的。举例来说, 陶瓷衬底的尺寸 (长度  $\times$  宽度) 可以为 (180-200mm)  $\times$  (130-150mm) 或 (180-200mm)  $\times$  (270-290mm)。小尺寸, 例如 (8-12mm)  $\times$  (8-12mm) 也是可能的。

[0050] 如上文所指示, 陶瓷衬底上存在包含铜或铜合金的涂层。

[0051] 如直接铜接合 (通常称为DCB方法) 或活性金属钎焊 (通常称为AMB方法) 的各种方法可用于使陶瓷衬底金属化。

[0052] 铜或铜合金的粒度优选地在10 $\mu m$ 到300 $\mu m$ 范围内, 更优选地在15 $\mu m$ 到250 $\mu m$ 范围内, 甚至更优选地在20 $\mu m$ 到210 $\mu m$ 范围内。在此粒度范围内, 即使当铜-陶瓷复合物经受频繁温度变化应力时, 铜或铜合金也显示出对陶瓷衬底的良好粘合性。同时, 具有这些粒度的铜或铜合金允许有效的线接合。当可以形成与接合线的极强接合时, 金属涂层显示出良好的线接合, 且从而使接合线的不期望的脱离的风险降到最低。出于本发明的目的, 这些值不应被视为粒度分布的严格下限和上限, 而相反地可以变化+/-10%。然而, 在一个优选实施例

中,这些值是铜或铜合金粒度分布的下限和上限,粒度不应低于下限,不应超出上限。在此优选实施例中,铜或铜合金因此不具有处于上述范围外部的任何粉粒。因此,优选的是 $d_{\min}(\text{Cu}) \geq 10\mu\text{m}$ 和 $d_{\max}(\text{Cu}) \leq 300\mu\text{m}$ ,更优选地 $d_{\min}(\text{Cu}) \geq 15\mu\text{m}$ 并且 $d_{\max}(\text{Cu}) \leq 250\mu\text{m}$ ,甚至更优选地 $d_{\min}(\text{Cu}) \geq 20\mu\text{m}$ 并且 $d_{\max}(\text{Cu}) \leq 210\mu\text{m}$ ,其中 $d_{\min}(\text{Cu})$ 和 $d_{\max}(\text{Cu})$ 是铜的最小和最大粒度。

[0053] 使用粒度分布合适的起始铜箔能够设定铜-陶瓷复合物中的所要粒度。此类铜箔可商购,或可以通过标准方法获得。可以任选地通过对起始箔进行热处理来实行粒度微调。

[0054] 在一个优选实施例中,铜或铜合金具有粒度数量分布:其中不超过5%的粉粒的粒度小于 $15\mu\text{m}$ ,优选地小于 $20\mu\text{m}$ ,更优选地小于 $25\mu\text{m}$ ;和/或其中至少95%的粉粒的粒度小于 $250\mu\text{m}$ ,优选地小于 $230\mu\text{m}$ ,更优选地小于 $200\mu\text{m}$ 。

[0055] 铜或铜合金粒度数量分布的 $d_{95}$ 优选地 $\leq 250\mu\text{m}$ ,更优选地在 $140\mu\text{m}$ 到 $250\mu\text{m}$ 范围内,甚至更优选地在 $140\mu\text{m}$ 到 $230\mu\text{m}$ 范围内,再更优选地在 $150\mu\text{m}$ 到 $200\mu\text{m}$ 范围内。铜或铜合金粒度数量分布的 $d_5$ 优选地 $\geq 15\mu\text{m}$ ;所述 $d_5$ 更优选地在 $15\mu\text{m}$ 到 $80\mu\text{m}$ 范围内,甚至更优选地在 $20\mu\text{m}$ 到 $75\mu\text{m}$ 范围内,再更优选地在 $25\mu\text{m}$ 到 $70\mu\text{m}$ 范围内。以此方式,可以实现对铜或铜合金的耐温度变化性和接合行为的进一步优化。

[0056] 铜或铜合金粒度数量分布的优选 $d_{50}$ 在例如 $55\mu\text{m}$ 到 $115\mu\text{m}$ 范围内。

[0057] 出于本发明的目的,优选的可以是选择铜或铜合金粒度数量分布的 $d_5$ 、 $d_{95}$ 和 $d_{50}$ 值以使得其满足以下条件:

[0058]  $4.0 \geq (d_{95} - d_5) / d_{50} \geq 0.5$

[0059] 在一个优选实施例中,铜或铜合金的粒度数量分布具有中值 $d_{50}$ 和算术平均值 $d_{\text{arith}}$ 以使得 $d_{50}$ 与 $d_{\text{arith}}$ 之比(即, $d_{50}/d_{\text{arith}}$ ;下文中也称为铜或铜合金的粒度数量分布的对称性值 $S(\text{Cu})$ )在0.75到1.10范围内,更优选地在0.78到1.05范围内,甚至更优选地在0.80到1.00范围内。以此方式可以实现对耐热冲击性和线接合特性的进一步优化。可以用于设定铜中(例如已经在铜起始箔中)粒度分布的对称性的合适方法是所属领域的技术人员已知的。举例来说,铜箔中粒度分布的对称性可以受到合适加工温度或辊压方法影响。可以用于在最终铜-陶瓷复合物中实现上述对称性值的铜起始箔可商购,或可以通过标准方法获得。

[0060] 在一个优选实施例中,铜或铜合金的粒度数量分布具有 $d_5$ 和 $d_{95}$ 以使得 $d_5$ 与 $d_{95}$ 之比在0.1到0.4范围内,更优选地在0.11到0.35范围内,甚至更优选地在0.12到0.30范围内。以此方式可以实现对耐热冲击性和线接合特性的进一步优化。

[0061] 铜或铜合金的平均粉粒形状因子 $R_a(\text{Cu})$ 优选地 $\geq 0.40$ ,更优选地 $\geq 0.60$ 或 $\geq 0.80$ 。如上所指示,个别粉粒的形状可以由其形状因子 $R_K$ 来表示,其是最大粉粒直径 $d_{K,\max}$ 与在 $d_{K,\max}$ 的一半长度处确定的垂直于 $d_{K,\max}$ 延伸的粉粒直径 $d_{K,\text{ortho}}$ 之比(即, $R_K = d_{K,\text{ortho}} / d_{K,\max}$ )。铜的平均粉粒形状因子 $R_a(\text{Cu})$ 由粉粒的形状因子 $R_K$ 的算术平均值获得。可以用于设定铜中(例如已经在铜起始箔中)粉粒形状的合适方法是所属领域的技术人员已知的。举例来说,铜箔中的粉粒形状可以受到合适加工温度或辊压方法影响。可以用于在最终铜-陶瓷复合物中实现上述平均粉粒形状因子 $R_a(\text{Cu})$ 的铜起始箔可商购,或可以通过标准方法获得。

[0062] 在铜-陶瓷复合物中由铜或铜合金构成的涂层的合适厚度是所属领域的技术人员已知的。如下文所指示,可以在涂层中的一些位置处、确切地说在外周区中再次去除一部分

铜或铜合金,以例如形成外周弱化部分。因此,在本发明的情形下,金属涂层的厚度有可能变化。由铜或铜合金构成的涂层的厚度在其区域的至少70%通常介于0.2-1.2mm范围内。例如,厚度可以是约300 $\mu\text{m}$ 。

[0063] 优选地选择由铜或铜合金构成的涂层的厚度( $D_{\text{Cu}}$ )和所述铜或所述铜合金的粒度数量分布的中值 $d_{50}$ 以使得 $D_{\text{Cu}}$ 与 $d_{50}$ 之比在0.05到0.40范围内。为此目的,在涂层中的一个位置处测定铜或铜合金的厚度 $D_{\text{Cu}}$ ,并且除以所述铜或所述铜合金的粒度数量分布的中值 $d_{50}$ 。比率 $D_{\text{Cu}}/d_{50}$ 优选地在由铜或铜合金构成的涂层的区域的至少70%、更优选地至少90%乃介于0.05到0.40范围内。

[0064] 涂层的铜的纯度优选地 $\geq 99.50\%$ ,更优选地 $\geq 99.90\%$ ,甚至更优选地 $\geq 99.95\%$ 或甚至 $\geq 99.99\%$ 。

[0065] 由铜或铜合金构成的涂层优选地通过DCB方法涂覆于陶瓷衬底上。如上文所指示,惯用DCB方法可以例如具有以下处理步骤:

[0066] -使铜箔氧化以便在其表面上形成氧化铜层;

[0067] -将具有氧化铜层的铜箔铺设在陶瓷衬底上;

[0068] -将复合物加热到 $<1083\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度(例如介于1065 $\text{^{\circ}\text{C}$ -1080 $\text{^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度),

[0069] -冷却到室温。

[0070] 由于DCB方法,在由铜或铜合金构成的涂层与陶瓷衬底之间可能存在尖晶石晶粒(例如铜-铝尖晶石)。

[0071] 举例来说,由铜或铜合金构成的涂层可以已经涂覆于陶瓷衬底的仅一个侧面上。作为一个替代方案,陶瓷衬底的两个侧面(即,上侧面和下侧面)有可能都提供有由铜或铜合金构成的涂层。在图2中展示说明性铜-陶瓷复合物,其中陶瓷衬底1在其下侧面以及其上侧面上都具有由铜或铜合金构成的涂层2。在图3中展示说明性铜-陶瓷复合物,其中陶瓷衬底1具有多个各自提供有由铜或铜合金构成的涂层2的区。如下文所解释,个别金属化区可以由优先断裂线(图3中未展示)彼此分隔开,以使得可以通过沿着这些优先断裂线进行破坏来使这些区个别化。

[0072] 为了形成电接触区域,由铜或铜合金构成的涂层可以至少部分地经结构化。金属涂层的结构化可以以已知方式进行,确切地说,通过蚀刻方法(例如使用蚀刻掩模)来进行。

[0073] 在蚀刻方法中,可以在一些区域中完全去除铜或铜合金,以使得陶瓷衬底的表面在这些子区中暴露。此外,由铜或铜合金构成的涂层也有可能具有一或多个凹口(优选地圆状凹口),其可以在蚀刻方法中通过仅在待引入凹口的区中部分地去除铜或铜合金并且因此此区中陶瓷衬底的表面仍由铜或铜合金涂布来获得。作为一个替代方案或另外,有可能蚀刻铜或铜合金直到陶瓷表面。关于此类凹口的可能布置,优选地在由铜或铜合金构成的涂层的外周区中,可以参考例如DE 40 04 844 C1和DE 43 18 241 A1。

[0074] 当铜或铜合金的粉粒特性和陶瓷衬底中氧化铝的粉粒特性彼此匹配时,可以实现铜-陶瓷复合物特性的进一步改进。

[0075] 在一个优选实施例中, $d_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 与 $d_{50}(\text{Cu})$ 之比在0.008到0.055范围内,更优选地在0.010到0.045范围内。以此方式可以实现对铜-陶瓷复合物中铜-陶瓷粘合性和耐热冲击性的进一步优化。

[0076] 在一个优选实施例中,铜或铜合金的粒度数量分布具有中值 $d_{50}$ 、算术平均值 $d_{\text{arith}}$

和对称性值  $S(Cu) = d_{50}/d_{arith}$ , 氧化铝的粒度数量分布具有中值  $d_{50}$ 、算术平均值  $d_{arith}$  和对称性值  $S(Al_2O_3) = d_{50}/d_{arith}$ , 其中  $S(Al_2O_3)$  和  $S(Cu)$  满足以下条件:

[0077]  $0.7 \leq S(Al_2O_3) / S(Cu) \leq 1.4$ 。

[0078] 更优选地,  $S(Al_2O_3)$  和  $S(Cu)$  满足以下条件:

[0079]  $0.74 \leq S(Al_2O_3) / S(Cu) \leq 1.35$ ;

[0080] 甚至更优选地满足以下条件

[0081]  $0.80 \leq S(Al_2O_3) / S(Cu) \leq 1.25$ 。

[0082] 以此方式可以改进铜-陶瓷复合物的耐热冲击性。

[0083] 在一个优选实施例中, 氧化铝的平均粉粒形状因子  $R_a(Al_2O_3)$  和铜或铜合金的平均粉粒形状因子  $R_a(Cu)$  满足以下条件:

[0084]  $0.5 \leq R_a(Al_2O_3) / R_a(Cu) \leq 2.0$ 。

[0085] 甚至更优选的是, 形状因子的比率使得

[0086]  $0.75 \leq R_a(Al_2O_3) / R_a(Cu) \leq 1.5$

[0087] 并且再更优选地

[0088]  $0.80 \leq R_a(Al_2O_3) / R_a(Cu) \leq 1.20$ 。

[0089] 以此方式可以实现对铜-陶瓷复合物耐热冲击性的进一步优化。

[0090] 在一个优选实施例中, 氧化铝的粒度在  $d_{min}(Al_2O_3)$  到  $d_{max}(Al_2O_3)$  范围内, 铜或铜合金的粒度在  $d_{min}(Cu)$  到  $d_{max}(Cu)$  范围内, 并且  $d_{min}(Al_2O_3)$  与  $d_{max}(Cu)$  之比和  $d_{max}(Al_2O_3)$  与  $d_{min}(Cu)$  之比满足下文条件 (i) 和 (ii) :

[0091] (i)  $d_{min}(Al_2O_3) / d_{max}(Cu) \geq 1 \times 10^{-5}$  和

[0092] (ii)  $2.5 \geq d_{max}(Al_2O_3) / d_{min}(Cu)$ 。

[0093] 甚至更优选地,  $d_{min}(Al_2O_3)$  与  $d_{max}(Cu)$  之比和  $d_{max}(Al_2O_3)$  与  $d_{min}(Cu)$  之比满足下文条件 (i) 和 (ii) :

[0094] (i)  $d_{min}(Al_2O_3) / d_{max}(Cu) \geq 0.001$  和

[0095] (ii)  $1.5 \geq d_{max}(Al_2O_3) / d_{min}(Cu)$ ;

[0096] 并且最优选地满足下文条件 (i) 和 (ii) :

[0097] (i)  $d_{min}(Al_2O_3) / d_{max}(Cu) \geq 0.002$  和

[0098] (ii)  $1.0 \geq d_{max}(Al_2O_3) / d_{min}(Cu)$ 。

[0099] 在一个尤其优选的实施例中,

[0100] (i)  $0.005 \geq d_{min}(Al_2O_3) / d_{max}(Cu) \geq 0.002$  和

[0101] (ii)  $1.0 \geq d_{max}(Al_2O_3) / d_{min}(Cu) \geq 0.05$ 。

[0102] 以此方式可以实现还耐受频繁温度变化应力的处于金属涂层与陶瓷衬底之间的强接合。

[0103] 如上文所提及, 优选的是  $d_{min}(Cu) \geq 10\mu m$  并且  $d_{max}(Cu) \leq 300\mu m$ , 更优选地  $d_{min}(Cu) \geq 15\mu m$  并且  $d_{max}(Cu) \leq 250\mu m$ , 甚至更优选地  $d_{min}(Cu) \geq 20\mu m$  并且  $d_{max}(Cu) \leq 210\mu m$ , 其中  $d_{min}(Cu)$  和  $d_{max}(Cu)$  是铜的最小和最大粒度。

[0104] 本发明进一步提供一种模组, 其含有至少一种如上文所描述的金属-陶瓷复合物和一或多个接合线。所述一或多个接合线通常与由铜或铜合金构成的涂层连接。用于将导线与金属涂层连接的合适接合方法是所属领域的技术人员已知的。模组可以另外含有一或

多个电子组件,例如一或多个芯片。

[0105] 出于本发明的目的,如下确定陶瓷衬底的氧化铝的粉粒结构以及金属涂层的铜或铜合金的粉粒结构:

[0106] 陶瓷衬底的氧化铝的粒度分布

[0107] 取得陶瓷衬底表面的扫描电子显微照片(SEM图像)。不需要以光片的形式进行特殊样本制备。在陶瓷衬底上先前由铜覆盖并且已经通过蚀刻暴露的一个位置处取得SEM图像。

[0108] 通过样线截取法(line intercept method)来确定粒度。样线截取法是所属领域的技术人员已知的,并且描述于例如ASTM 112-13中。

[0109] 选择放大率以使得至少50个 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉粒由线图案截取。如果陶瓷衬底还含有具有不同化学组成的粉粒,例如 $\text{ZrO}_2$ 粉粒,那么这些粉粒可以在SEM图像中通过次级电子对比来容易地与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉粒相区别,并且因此不会包括在后续计算中。

[0110] 出于本发明的目的,在光学显微照片中沿x方向绘制2条平行线并且沿y方向绘制两条平行线。在每一情况下,线将图像分成三个等宽条带。这示意性地展示于图4中。当粉粒以长度L由这些线中的一个截取时,此长度L视为粒度。由此获得由这些线中的一个截取的每一粉粒的粒度。在两条线的交叉点处,对一个粉粒获得两个值,并且这些值都用于确定粒度分布。

[0111] 由截取粉粒的粒度,得到粒度分布,继而可以由其依序确定 $d_5$ 、 $d_{50}$ 和 $d_{95}$ 值以及算术平均值 $d_{\text{arith}}$ 。

[0112] 如上文所解释和所属领域的技术人员一般已知的,以下应用于也常被称为中值的 $d_{50}$ :50%粉粒的直径小于所述 $d_{50}$ 。类似地, $d_5$ 是5%粉粒的直径小于此 $d_5$ 的值,并且 $d_{95}$ 是95%粉粒的直径小于此 $d_{95}$ 的值。

[0113] 粒度分布的算术平均值通过个别粉粒的粒度的总和除以截取粉粒的数目来给出。

[0114] 铜或铜合金的粒度分布

[0115] 取得由铜或铜合金构成的涂层的表面(与经涂布的衬底表面平行)的光学显微照片。不需要以光片的形式进行特殊样本制备。

[0116] 通过样线截取法来确定粒度。样线截取法是所属领域的技术人员已知的,并且描述于例如ASTM 112-13中。

[0117] 选择放大率以使得至少50个粉粒由线图案截取。

[0118] 关于通过样线截取法的进一步评估,可以参考上文在氧化铝的情况下所叙述的内容。

[0119] 因此在与经涂布的衬底表面平行延伸或与所述衬底表面共面的平面中确定铜或铜合金的粒度以及 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的粒度两者。

[0120] 个别粉粒的形状因子、平均粉粒形状因子

[0121] 氧化铝

[0122] 采用用于确定粒度分布的SEM图像。

[0123] 为了确定个别粉粒的形状因子,采用以下程序:

[0124] 确定其最长尺寸 $d_{K,\text{max}}$ 。随后在 $d_{K,\text{max}}$ 的一半长度处确定垂直于 $d_{K,\text{max}}$ 延伸的粉粒直径 $d_{K,\text{ortho}}$ 。个别粉粒的形状因子 $R_K$ 通过 $d_{K,\text{ortho}}$ 与 $d_{K,\text{max}}$ 之比给出,即, $R_K = d_{K,\text{ortho}} / d_{K,\text{max}}$ 。

[0125] 对于具有椭圆形粉粒结构的粉粒,这示意性地展示于图3中。粉粒在其二维投影中的形状越接近圆形,粉粒的形状因子越接近值1.0。因此,形状因子也是粉粒圆形度/圆度的量度。

[0126] 在SEM图像中确定至少50个粉粒的形状因子。通常评估也在样线截取法中由线截取的粉粒。

[0127] 氧化铝的平均粉粒形状因子接着通过个别 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉粒的形状因子的算术平均值(即,个别形状因子的总和除以所检查粉粒的数目)来给出。

[0128] 铜、铜合金

[0129] 采用用于确定粒度分布的光学显微照片。

[0130] 关于确定铜或铜合金的个别粉粒的形状因子以及平均粉粒形状因子,可以参考上文在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的情况下所叙述的内容。

[0131] 因此在与经涂布的衬底表面平行延伸或与所述衬底表面共面的平面中确定铜或铜合金的粉粒形状因子以及 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的粉粒形状因子两者。

[0132] 下文描述优选地用于生产本发明铜-陶瓷衬底的接合方法:

[0133] 在本发明的情形下优选地用于将铜涂层涂覆于陶瓷衬底上的典型方法由例如文献US 3,744,120、US 3,994,430、EP 0 085 914 A或DE 23 19 854 A已知,其相对应公开内容以引用的方式并入本发明中。

[0134] 对于其中所描述,例如以直接铜接合方法(DCB方法)的形式所描述的所有生产方法中共通的是,首先以获得基本上均匀的氧化铜层的方式使铜箔氧化。接着将所得铜箔放置于陶瓷衬底上,并且使陶瓷衬底与铜箔的复合物接受加热到介于约1025°C到1083°C范围内的处理或加热到此接合温度,其结果是形成金属化陶瓷衬底。在接合之后,铜箔表示涂层。最后,使所得金属化陶瓷衬底冷却。

[0135] 陶瓷衬底和铜箔的接合在炉中进行,其中一般使用接合炉。相对应的接合炉也常被称为隧道窑,其尤其包含细长隧道样炉空间(也被称为马弗炉)和用于将正被处理的材料输送穿过通过加热装置加热的炉空间的具有输送元件的输送装置,所述输送元件例如呈柔性和耐热性传送带形式。将陶瓷衬底与铜箔一起放置在传送带上的支架上,并且随后通过传送带驱动而运行穿过接合炉中内部达到所需接合温度的加热区。在接合方法结束时,使根据本发明的所得陶瓷衬底与铜箔的复合物再次冷却。

[0136] 此方法可以原则上用于生产在一个侧面上金属化的陶瓷衬底以及用于生产在两个侧面上金属化的衬底。生产在两个侧面上金属化的衬底一般通过两步接合方法,即,通过两步单层方法(SLB方法)来进行。在本发明的背景下,优选的是使用两步接合方法。

[0137] 在用于生产根据本发明在两个侧面上金属化的陶瓷衬底的此两步接合方法中,在两次穿过炉的过程中,在陶瓷衬底的相对侧面上使陶瓷与铜箔连接。

[0138] 为此目的,首先将陶瓷衬底放置于支架上,并且随后在上侧面(即,在背对支架的侧面)上用铜箔覆盖。由于热量作用,使陶瓷衬底的此侧面与金属层连接,并且随后使所得布置冷却。

[0139] 随后翻转衬底,并且在第二接合步骤中以相同方式向衬底的另一侧面提供金属层(即,铜箔)。

[0140] 有可能生产个别卡或具有可以被拆开取出的多个个别卡的较大卡。

[0141] 实例

[0142] 以下实例展示陶瓷衬底中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉粒的形状因子如何影响铜-陶瓷复合物的机械强度。

[0143] 通过DCB方法生产3个铜-陶瓷样本,这3个铜-陶瓷样本在陶瓷衬底中的氧化铝的形状因子方面不同:

[0144] 铜-陶瓷复合材料1,在下文中“K-K-V 1”(根据本发明)

[0145] 铜-陶瓷复合材料2,在下文中“K-K-V 2”(根据本发明)

[0146] 铜-陶瓷复合材料3,在下文中“K-K-V 3”(比较性样本)

[0147] 在这3个铜-陶瓷复合物中的每一个中,陶瓷衬底的上侧面和下侧面两者都具有铜涂层。首先通过SLB方法将铜涂层接合于陶瓷衬底的一个侧面。随后通过SLB方法向陶瓷衬底的相对侧面提供另一个铜涂层,以便形成其中铜箔接合于陶瓷两个侧面中的每一个的铜-陶瓷衬底。随后在每一样本上通过蚀刻方法来使两个铜涂层中的一个结构化(对于所有样本,结构化相同)。在所有三个实例中,衬底包含96重量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,但其粉粒结构不同。

[0148] 在这3个铜-陶瓷复合物中的每一个中,陶瓷衬底具有以下尺寸:

[0149] 陶瓷衬底的厚度:0.38mm;

[0150] 陶瓷衬底的长度×宽度:190×140mm<sup>2</sup>

[0151] 在每一情况下,铜涂层的厚度是0.3mm。

[0152] 图5展示K-K-V 1的陶瓷衬底表面的SEM图像,通过其确定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的粉粒结构。

[0153] 样本K-K-V 1到K-K-V 3的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的平均形状因子 $R_a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 列于表1中。

[0154] 对于这3个样本中的每一个,测定铜-陶瓷复合物中陶瓷衬底的弯曲断裂强度。

[0155] 在测定弯曲断裂强度时,在三点弯曲测试中测定引起断裂的力。测量基于DIN EN 843-1 (2008),其中样本几何形状与DIN EN 843-1 (2008)由偏差,偏差之处在于样本的尺寸为20×40×0.38mm<sup>3</sup>或20×40×0.63mm<sup>3</sup>。

[0156] 结果概述在下表1中:

[0157] 表1:陶瓷衬底的机械强度

|        |                       | 机械强度   |
|--------|-----------------------|--|
| [0158] | 样本 K-K-V 1<br>(根据本发明) | $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的平均形状因子 $R_a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ :<br>0.88 |
|        | 样本 K-K-V 2<br>(根据本发明) | $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的平均形状因子 $R_a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ :<br>0.56 |
|        | 样本 K-K-V 3<br>(比较)    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的平均形状因子 $R_a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ :<br>0.31 |

[0159] 如实例展现,使用根据本发明的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉粒结构(其具有高比例的相对圆状或圆形粉粒)可成功地实现机械强度的改进。

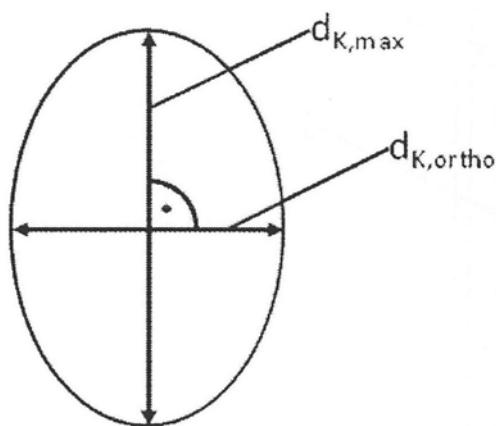


图1

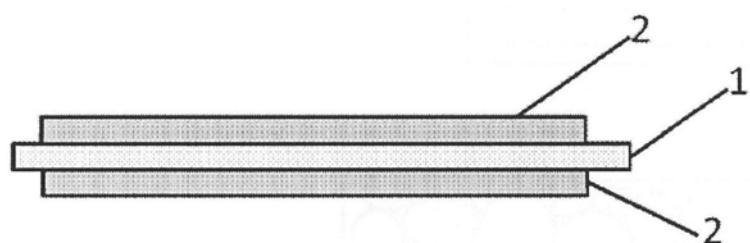


图2

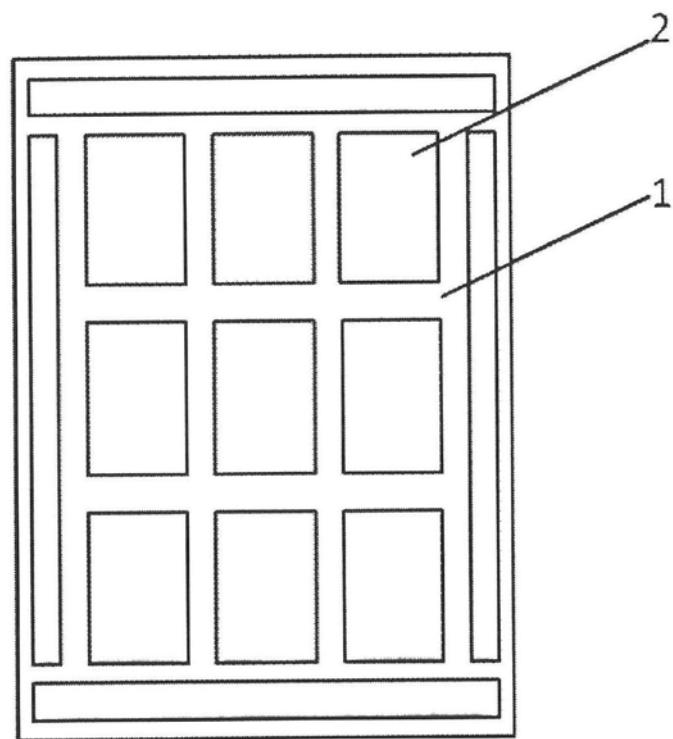


图3

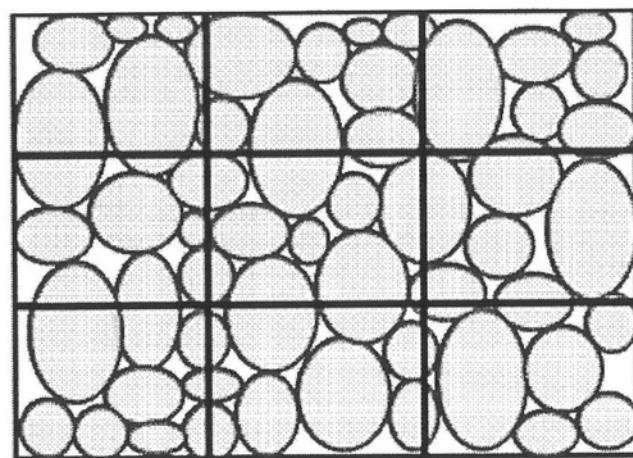


图4

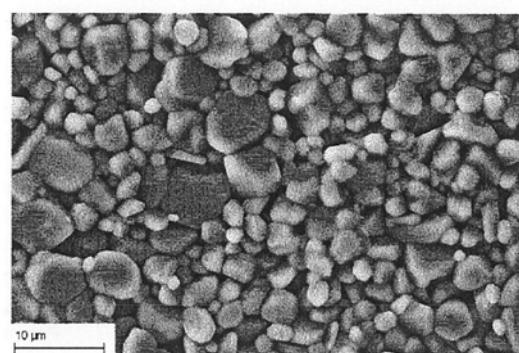


图5