(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月4日(04.04.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/069888 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 23/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/036557

(22) 国際出願日： 2022年9月29日(29.09.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: ＮＧＫエレクトロデバイス株式会社 (**NGK ELECTRONICS DEVICES, INC.**) [JP/JP]; 〒7592212 山口県美祢市大嶺町東分字岩倉２７０１番１ Yamaguchi (JP). 日本碍子株式会社(**NGK INSULATORS, LTD.**) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 田部 正大(**TANABE, Shota**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 善久 典輝(**ZENKYU, Yoshiki**); 〒7592212 山口県美祢市大嶺町東分字岩倉２７０１番１ ＮＧＫエレクトロデバイス株式会社内 Yamaguchi (JP).

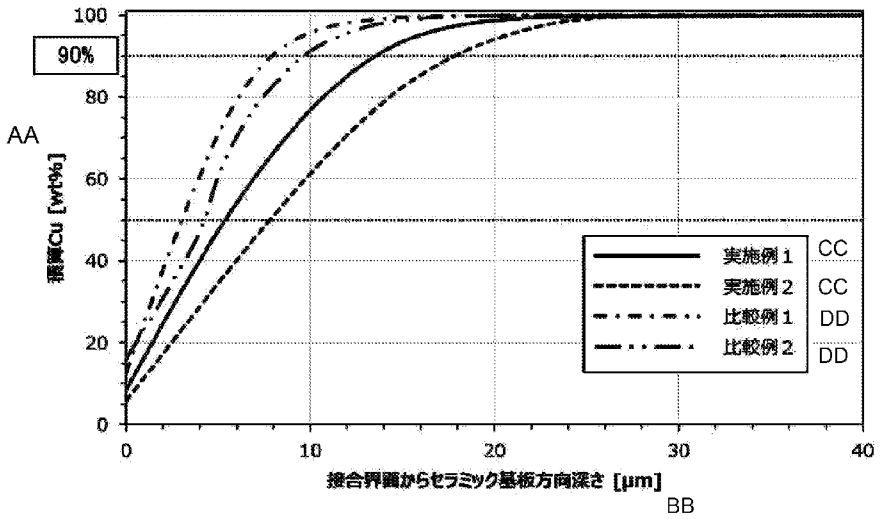
(74) 代理人: 立 花 顕 治 (**TACHIBANA, Kenji**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島６－２－４０ 中之島インテス２１階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, 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,

(54) **Title:** SUBSTRATE FOR SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 半導体装置用基板及びその製造方法

[図7]



AA Cumulative Cu
BB Ceramic substrate direction depth from the joining interface [μm]
CC Example
DD Comparative example

(57) **Abstract:** This substrate for a semiconductor device comprises a ceramic substrate and a copper sheet joined to at least one surface of the ceramic substrate. The ceramic substrate has a Cu region having a Cu presence depth of 11.0 to 20.0 μm, the Cu presence depth being measured from the joining interface with the copper sheet and having a cumulative Cu mass concentration which reaches 90%.

WO 2024/069888 A1

[続葉有]

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明に係る半導体装置用基板は、セラミック基板と、前記セラミック基板の少なくとも一方の面に接合された銅板と、を備え、前記セラミック基板において、前記銅板との接合界面から積算Ｃｕ質量濃度９０％を示す際のＣｕ存在深さが、１１．０～２０．０μｍである、Ｃｕ存在領域を有している。

明　細　書

発明の名称 ： 半導体装置用基板及びその製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、半導体装置用基板及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002]　パワートランジスタモジュールなどに用いる半導体装置用基板として、セラミック基板の表面に銅板を備えたＤＢＯＣ基板（Ｄｉｒｅｃｔ　Ｂｏｎｄｉｎｇ　ｏｆ　Ｃｏｐｐｅｒ　Ｓｕｂｓｔｒａｔｅ）が知られている（例えば、特許文献１～３）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０２２／１１８８０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　ところで、上述した半導体装置用基板において、高電圧・高電流が半導体に加わることで生じる発熱により、構成部材が熱膨張を引き起こし、セラミック基板と電極が剥離する恐れがある。したがって、装置の信頼性を高めるために、セラミック基板と電極の接合界面には、高い接合強度が求められている。

[0005]　本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、銅板とセラミック基板との接合強度を向上することができる、半導体装置用基板及びその製造方法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] 項１．セラミック基板と、

前記セラミック基板の少なくとも一方の面に接合された銅板と、

を備え、

前記セラミック基板において、前記銅板との接合界面から積算Ｃｕ質量濃

度９０％を示す際のＣｕ存在深さが、１１．０～２０．０μｍである、Ｃｕ存在領域を有する、半導体装置用基板。

[0007] 項２．前記セラミック基板は、

アルミナと、

ジルコニアまたは部分安定化ジルコニアと、

を含有し、

前記Ｃｕ存在領域において、前記ジルコニアの結晶粒中の前記銅の含有量が、前記アルミナの結晶粒中の前記銅の含有量よりも多い、項１に記載の半導体装置用基板。

[0008] 項３．前記セラミック基板から前記銅板を引き剥がすための単位幅当たりの荷重が、５．５ｋｇ／ｃｍ以上である、項１または２に記載の半導体装置用基板。

[0009] 項４．湿式酸化法により、銅板を酸化させる工程と、

セラミック基板の少なくとも一方の面と前記銅板とを直接接合法で接合する工程と、

を含み、

酸化された前記銅板は、前記セラミック基板と接合する前の状態において、ＣｕＯとCu_2Oとを含有し、且つ前記ＣｕＯリッチの酸化銅層が表面に形成されている、半導体装置用基板の製造方法。

[0010] 項５．前記セラミック基板の各面において、前記銅板との接合界面から積算Ｃｕ質量濃度９０％を示す際のＣｕ存在深さが、１１．０～２０．０μｍである、項３または４に記載の半導体装置用基板の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、セラミック基板と銅板の接合強度を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に係る半導体装置用基板を備える半導体装置の一実施形態を示す断面図である。

[図2]本発明の実施例における銅板の表面のＸＲＤ測定結果である。

[図3]本発明に係る実施例１の銅板の断面ＳＥＭ像である。

[図4]本発明に係る実施例１の半導体装置用基板の断面における、Ｚｒ，ＣｕのＥＰＭＡマッピング像である。

[図5]図５（ａ）は、銅板とセラミック基板との接合界面付近の反射電子像であり、図５（ｂ）は、本発明に係る実施例１の半導体装置用基板の断面における、ＥＰＭＡマッピング像のプロファイル化のための細分化、平均化方法を記した模式図である。

[図6]本発明に係るセラミック基板における、接合界面からセラミック基板方向深さに対する、Ｃｕ、ＡｌのＣｕ、Ａｌの質量濃度の相関を示した図である。

[図7]本発明に係るセラミック基板における、接合界面からセラミック基板方向深さに対するＣｕ質量濃度の積分を示した図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明に係るセラミック基板及びそれを用いた半導体装置用基板の一実施形態について、図面を参照しながら説明する。図１は、本実施形態に係る半導体装置用基板を有する半導体装置の断面図である。

[0014] ＜１．半導体装置の概要＞

本実施形態に係る半導体装置は、例えば、スマートフォン、パソコン、大型白物家電、鉄道、電気自動車、発電（風力発電、太陽光発電、燃料電池など）、空調機、産業用ロボット、業務用エレベータ、家庭用電子レンジ、ＩＨ電気炊飯器、ＵＰＳ（無停電電源）などの様々な電子機器においてパワーモジュールとして用いられる。

[0015] 図１に示すように、本実施形態に係る半導体装置１は、半導体装置用基板２、第１接合材５、第２接合材５’、半導体チップ６、ボンディングワイヤ７、及びヒートシンク８を備えている。

[0016] 半導体装置用基板２は、いわゆるＤＢＯＣ基板（Ｄｉｒｅｃｔ Ｂｏｎｄｉｎｇ ｏｆ Ｃｏｐｐｅｒ Ｓｕｂｓｔｒａｔｅ）であり、絶縁体である板状のセラミック基板３と、その一方の面（上面）に接合された第１銅板４

と、他方の面（下面）に接合された第２銅板４’とを備える。セラミック基板３の詳細については、後述する。

[0017] 第１銅板４には、伝送回路が形成されている。一方、第２銅板４’は、平板状に形成されている。

[0018] この半導体装置用基板２の上面、つまり第１銅板４の上面の一部には、第１接合材５を介して半導体チップ６が接合されている。また、ボンディングワイヤ７により、半導体チップ６と第１銅板４とが接続されている。

[0019] 一方、半導体装置用基板２の下面、つまり第２銅板４’の下面には、第２接合材５’を介してヒートシンク８が接合されている。ヒートシンク８は、公知のものであり、例えば銅などの金属によって構成することができる。

[0020] ＜２．セラミック基板の構成＞

次に、セラミック基板３について詳細に説明する。セラミック基板３は、アルミナ（Al_2O_3）、ジルコニア（ZrO_2）、イットリア（Y_2O_3）、ガラス成分、及びこれら以外の残部を含む。ガラス成分は、シリカ（SiO_2）を含む。以下、このセラミック基板３の構成元素の含有量について説明する。

[0021] このセラミック基板３は、マトリックス成分がアルミナで構成されている。アルミナの含有量は、例えば、７５質量％以上９０質量％以下が好ましく、８５質量％以上９０質量％以下がさらに好ましい。

[0022] ジルコニアの含有量は、１０質量％以上２５質量％以下であることが好ましく、１０質量％以上１５質量％以下であることがさらに好ましい。ジルコニアの含有量が１０質量％以上であることにより、セラミック基板３の強度を向上させることができる。また、セラミック基板３の線熱膨張係数が過小になることを抑制でき、セラミック基板３と第１及び第２銅板４，４’との線熱膨張係数差を小さくできると考えられる。その結果、接合界面に生じる熱応力を小さくでき、接合界面にセラミック基板３のクラックが生じることの抑制に寄与するものと考えられる。

[0023] また、後述する実施例に示すように、セラミック基板３に接合される銅板４，４’から拡散するＣｕは、マトリックス成分を構成するアルミナの結晶粒

より、ジルコニアの結晶粒内を優先的に経由してセラミック基板３内に拡散してＣｕ存在領域を形成するため、ジルコニアの含有量が上記のように設定されると、Ｃｕの拡散が促され、後述するように銅板４，４’の接合強度が高くなるため、好ましい。

[0024] 一方、ジルコニアの含有量を２５質量％以下とすることで、銅板接合時の接合界面における反応が過剰になることを抑制でき、接合界面にボイドが生じることを抑制できると考えられる。これは、アルミナとジルコニアの銅板接合時のＣｕ－Ｏ共晶液相との濡れ性が違うためである。また、ジルコニアの含有量を２５質量％以下とすることで、後述するように、シリカの含有量を高くすることなく、セラミック基板３のインピーダンスを向上することができる。

[0025] イットリアの含有量は、０．８質量％以上１．９質量％以下とすることが好ましい。含有量を０．８質量％以上とすることで、ジルコニア結晶相のうち単斜晶相の割合が過大になることを抑制し、一方で正方晶相の割合を多くできると考えられる。その結果、セラミック基板３の機械的強度を向上でき、接合界面にセラミック基板３のクラックが生じることの抑制に寄与するものと考えられる。

[0026] ジルコニアの含有量に対するイットリアの含有量の割合は、４．５質量％以上７．９質量％以下であることが好ましい。これにより、ジルコニアの正方晶相の安定性を適度な状態に保つことができ、セラミック基板３の機械的強度の低下の抑制に寄与するものと考えられる。

[0027] 一方、イットリアの含有量を１．９質量％以下とすることによって、ジルコニア結晶相のうち立方晶の割合が過大になることを抑制し、一方で正方晶の割合を多くできると考えられる。その結果、セラミック基板３の機械的強度を向上でき、接合界面にセラミック基板３のクラックが生じることの抑制に寄与するものと考えられる。

[0028] 次に、ガラス成分について説明する。シリカの含有量は、０．１質量％以上２．５質量％以下とすることが好ましい。シリカの含有量が、０．１質量

％以上であると、後述するように、セラミック基板３の酸素イオン伝導性が抑制され、インピーダンスを向上することができる。一方、シリカの含有量が高くなると、セラミック基板３の強度が低下するおそれがあるが、これを抑制するため、シリカの含有量は２．５質量％以下であることが好ましい。

[0029] 特に、ジルコニアの含有量が、１０質量％以上１５質量％以下であるときには、シリカの含有量は、０．７質量％以上１．５質量％以下であることが好ましい。また、ジルコニアの含有量が、１５質量％より高く２５質量％以下であるときには、シリカの含有量は、１．５質量％以上２．０質量％以下であることが好ましい。このように、ジルコニアの含有量によって、シリカの含有量を変えることで、セラミック基板３のインピーダンスを効果的に向上させることができる。

[0030] ガラス成分には、マグネシア（ＭｇＯ）やカルシア（ＣａＯ）の少なくとも一方が含有されていてもよい。例えば、マグネシアの含有量は、０．１質量％以上０．８質量％以下とすることが好ましく、０．１５質量％以上０．３質量％以下であることがさらに好ましい。マグネシアの含有量を、０．１質量％以上とすることで、焼成温度を過剰に高くしなくてもセラミック基板３を焼結させられ、アルミナ粒子及びジルコニア粒子の粗大化を抑制できると考えられる。その結果、セラミック基板３の機械的強度を向上でき、接合界面にセラミック基板３のクラックが生じることの抑制に寄与するものと考えられる。また、セラミック基板３中に十分な量の$MgAl_2O_4$結晶（以下、「スピネル結晶」という。）を生成でき、銅板接合時におけるＣｕ－Ｏ共晶液相との濡れ性を向上させることができると考えられる。その結果、接合界面にボイドが生じることの抑制に寄与するものと考えられる。

[0031] 一方、マグネシアの含有量を０．８質量％以下とすることによって、機械的強度が低いスピネル結晶が過剰に形成されることを抑制でき、セラミック基板３の機械的強度を向上できると考えられる。その結果、接合界面にセラミック基板３のクラックが生じることの抑制に寄与するものと考えられる。

[0032] ガラス成分にカルシアを含有する場合、カルシアの含有量は、０．０３質

量％以上０．３５質量％以下とすることが好ましい。これによって、焼成温度を過剰に高くしなくてもセラミック基板３を焼結させられ、アルミナ粒子及びジルコニア粒子の粗大化を抑制できると考えられる。その結果、セラミック基板３の機械的強度を向上でき、接合界面にセラミック基板３のクラックが生じることの抑制に寄与するものと考えられる。

[0033] 残部の含有量は、酸化物換算で０．０５質量％以下とすることが好ましい。これにより、焼成温度を過剰に高くしていないにも関わらずセラミック基板３が過剰に焼結してしまうことを抑制でき、セラミック基板３の気孔率を小さくできると考えられる。その結果、セラミック基板３の機械的強度を向上でき、接合界面にセラミック基板３のクラックが生じることの抑制に寄与するものと考えられる。なお、残部に含まれる元素は、意図的に添加する元素であってもよいし、不可避的に混入する元素でもよい。残部に含まれる元素は特に制限されないが、例えば、Ｆｅ（鉄）、Ｔｉ（チタン）、Ｍｎ（マンガン）などが挙げられる。

[0034] 本実施形態において、セラミック基板３の構成元素の含有量は、上記のとおり酸化物換算にて算出されるが、セラミック基板３の構成元素は、酸化物の形態で存在していてもよいし、酸化物の形態で存在していなくてもよい。例えば、Ｙ、Ｍｇ及びＣａのうち少なくとも１種は、酸化物の形態で存在せず、ZrO_2中に固溶していてもよい。例えば、イットリアは、ジルコニア中に固溶してＰＳＺ（部分安定化ジルコニア）を形成してもよい。

[0035] セラミック基板３の構成元素の酸化物換算での含有量は、以下のように算出される。まず、蛍光Ｘ線分析装置（ＸＲＦ）、又は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）に付設のエネルギー分散型分析器（ＥＤＳ）を用いて、セラミック基板３の構成元素を定性分析する。次に、この定性分析により検出された各元素につき、ＩＣＰ発光分光分析装置を用いて定量分析を行う。次に、この定量分析により測定された各元素の含有量を酸化物に換算する。

[0036] ここでＸＲＦはＸ－ｒａｙ Ｆｌｕｏｒｅｓｃｅｎｃｅ Ａｎａｌｙｓｉｓ、ＳＥＭはＳｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ

、ＥＤＳはＥｎｅｒｇｙ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ　Ｘ－ｒａｙ　Ｓｐｅｃｔｒｏｃｓｏｐｙ、ＩＣＰはＩｎｄｕｃｔｉｖｅｌｙ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｐｌａｓｍａ　の略称である。

[0037] ＜３．セラミック基板の製造方法＞

次に、セラミック基板の製造方法について説明する。まず、上述した構成元素の粉体材料を調合する。次に、調合した粉体材料を、例えばボールミルなどにより粉砕混合する。

[0038] 続いて、粉砕混合した粉体材料に、有機質バインダー（例えば、ポリビニルブチラール）、溶剤（キシレン、トルエンなど）及び可塑剤（フタル酸ジオクチルなど）を添加してスラリー状物質を形成する。

[0039] これに続いて、所望の成形手段（例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、射出成形、ドクターブレード法、押し出し成型法など）によって、スラリー状物質を所望の形状に成形してセラミックス成形体を作製する。

[0040] そして、セラミックス成形体を、酸素雰囲気又は大気雰囲気で焼成（１５５５℃～１５６５℃、０．７時間～１．０時間）すれば、セラミック焼結体３が完成する。

[0041] ＜４．半導体装置用基板の製造方法＞

まず、銅板４，４’に、湿式酸化法により湿式処理を施して酸化させる。湿式処理の方法は、例えば、以下の通りである。まず、脱脂洗浄にて銅板加工時の油分や有機残渣を処理する。次に、マイクロエッチングにて、銅板４，４’に微細凹凸処理を施す。続いて、銅板４，４’を酸化処理液に所定時間浸漬する。例えば、ｐＨ＝１４に調整した酸化処理液に５分浸漬する。これにより、セラミック基板３との接合前の銅板４，４’の表面に、Cu_2OとＣｕＯを含み、かつＣｕＯリッチな酸化被膜が形成される。

[0042] 次に、セラミック基板３の上面及び下面に、上記のように表面が酸化された銅板４、４’を配置した積層体を形成し、１０６５℃～１０８３℃の窒素雰囲気条件下で１０～６０分間程度加熱する。加熱によって、セラミック基板３と、銅板４、４’とが接合する界面に、Ｃｕ－Ｏ共晶液相が生成される

。各銅板４，４’の厚みは、例えば、０．１～２．０ｍｍとすることができる。

[0043] 続いて、この積層体を冷却することによってＣｕ－Ｏ共晶液相が固化されて、セラミック基板３に銅板４、４’が接合される。こうして半導体装置用基板２が完成する。なお、半導体チップ６が接合される面の銅板４に形成される伝送回路は、例えば、サブトラクティブ法、または、アディティブ法によって形成することができる。

[0044] ＜５．セラミック基板における銅の存在領域＞

上記のように、銅板４，４’が接合されたセラミック基板３の内部には、銅板４，４’から拡散する銅によりＣｕ存在領域が形成される。この点は、後述の実施例で詳細に説明するが、銅板４、４’とセラミック基板３との界面から、セラミック基板３の内部方向に存在するＣｕ存在領域について検討したところ、本発明者は、Ｃｕ存在領域において、セラミック基板３との界面からのＣｕの存在深さが所定の深さであれば、銅板４、４’の接合強度が高くなることを見出した。特に、Ｃｕの存在領域における積算Ｃｕ質量濃度が９０％を示すＣｕ存在深さが、１１．０～２０．０μｍであれば、さらに、好ましくは１３．０～１８．０μｍであれば、さらに好ましくは１３．０～１６．０μｍであれば、銅板４、４’の接合強度が高くなることを見出した。

[0045] すなわち、積算Ｃｕ質量濃度が９０％を示すＣｕ存在深さが、１１．０μｍ未満であれば、銅の存在領域が狭いため、接合強度が弱くなることが見出された。一方、積算Ｃｕ質量濃度が９０％を示すＣｕ存在深さが、２０．０μｍを超えると、接合強度が低下することも見出された。

[0046] なお、後述する実施例では、セラミック基板３から銅板４、４’を引き剥がすための単位幅当たりの荷重を測定しているが、この荷重は、５．５ｋｇ／ｃｍ以上が好ましく、６．０ｋｇ／ｃｍ以上がより好ましく、８．０ｋｇ／ｃｍ以上が特に好ましい。

[0047] また、上記のような湿式酸化法による銅板の酸化を行い、銅板４，４’の

表面に、Cu_2OとＣｕＯを含み、かつＣｕＯリッチな酸化被膜が形成されると、乾式酸化法によって酸化された銅板に比べ、上記のように、Ｃｕの拡散領域が広くなることが分かった。なお、湿式酸化法以外で酸化処理がなされた銅板を用いる方法であっても、上記のようなＣｕ存在深さを達成できる半導体装置用基板であれば、上述したように銅板４，４’とセラミック基板３との接合強度を向上することができる。すなわち、銅板４，４’からセラミック基板３内へ銅を拡散させる方法以外で、上記のようなＣｕ存在領域を形成してもよい。

[0048] 上記実施形態では、セラミック基板３の両面に銅板４，４’を接合しているが、一方の面にだけ銅板を接合して半導体装置用基板として使用することもできる。セラミック基板３の両面に銅板４，４’を接合する場合には、セラミック基板３の各面において、Ｃｕの存在領域における積算Ｃｕ質量濃度が９０％を示すＣｕ存在深さが同じでなくてもよく、上述したように１１．０～２０．０μｍの範囲内にあればよい。

実施例

[0049] 以下、本発明の実施例について説明する。但し、本発明は、以下の実施例に限定されない。

[0050] ＜１．セラミック基板の作製＞

主成分として以下の材料で構成される、実施例１，２及び比較例１，２に係るセラミック基板を準備した。すなわち、実施例１，２及び比較例１，２に係るセラミック基板は同じである。具体的には、まず、表１に示す組成物を所定の割合で調合した粉体材料を、ボールミルで粉砕混合した。表１では質量％をｗｔ％と表現している。なお、表１に示す数値は、各元素の酸化物換算での値である。

[表1]

組成[wt%]	実施例１、２及び比較例１，２
Al_2O_3	84.3
ZrO_2	13.6
Y_2O_3	0.7
SiO_2	1.1
残部	0.3
合計	100.0

[0051] 次に、粉砕混合した粉体材料に、有機質バインダーとしてのポリビニルブチラールと、溶剤としてのキシレンと、可塑剤としてのフタル酸ジオクチルとを添加してスラリー状物質を形成した。

[0052] 続いて、ドクターブレード法によって、スラリー状物質をシート状に成形してセラミックス成形体を作製した。

[0053] これに続いて、セラミックス成形体を、大気雰囲気において１５６５℃で０．８時間焼成し、実施例１，２及び比較例１，２に係るセラミック基板を得た。このセラミック基板のサイズは、厚み０．３２ｍｍ、縦３９ｍｍ、横４５ｍｍであった。

[0054] 次に、実施例１，２及び比較例１，２に係る銅板を準備し、表面に酸化処理を施した。実施例１，２は上述した湿式酸化法により酸化を行い、比較例１，２は乾式酸化法により酸化処理を行った。乾式酸化法では、比較例１，２に係る銅板を３００℃に加熱した熱処理炉にて５分加熱し、Cu_2Oの酸化被膜を形成した。銅板の厚みは、いずれも約０．３ｍｍであった。続いて、セラミック基板の上面及び下面に表面が酸化された実施例及び比較例に係る銅板を配置し、１０６５℃の窒素雰囲気条件下で以下の表２に示す時間加熱した。こうして、実施例１，２及び比較例１，２に係る半導体装置用基板を得た。

[表2]

	実施例１	実施例２	比較例１	比較例２
酸化処理方法	湿式		乾式	
接合温度(℃)	1065	1065	1065	1065
保持時間(min)	20	60	20	60

[0055] ＜２．評価＞

＜２－１．銅板の表面の状態＞

セラミック基板への接合に先立って、湿式酸化法による銅板（実施例１，２）と乾式酸化法による銅板（比較例１，２）の表面のＸＲＤ（Ｘ－ｒａｙ Ｄｉｆｆｒａｃｔｉｏｎ：ＸＲＤ）測定を行った。測定は、ＳｍａｒｔＬａｂ（株式会社リガク）を用い、定格電圧４５ｋＶ、定格電流２００ｍＡにて行った。結果を図２に示す。図２に示すように、湿式酸化法により処理された銅板の表面には、ＣｕＯのピークが示されているため、表面にＣｕＯリッチな酸化銅層が形成されていることが分かる。一方、乾式酸化法により処理された銅板の表面には、Cu_2Oのピークが示されているため、表面にCu_2Oリッチな酸化銅層が形成されていることが分かる。

[0056] ＜２－２．元素の定量分析（点分析法）＞

実施例１において、接合界面からセラミック基板方向深さ１．５μｍに位置する、ZrO_2粒子内部（Ｐｏｉｎｔ．１）と、Al_2O_3マトリックス（Ｐｏｉｎｔ．２）に含まれる、Ｏ、Ａｌ、Ｃｕ、Ｙ、Ｚｒ元素の定量分析を、電界放射型電子プローブマイクロアナライザを用いて、点分析法により実施した。分析箇所は図３、点分析法の測定結果は表３に示す通りである。

[表3]

組成[wt%]	Point.1	Point.2
O	24.82	39.07
Al	3.62	52.72
Cu	1.25	0.47
Y	1.52	0.04
Zr	61.57	1.43
残部	7.22	6.27
合計	100.0	100.0

[0057] 表３の結果から、Al_2O_3マトリックス（Ｐｏｉｎｔ．２）よりも、ZrO_2粒子内部（Ｐｏｉｎｔ．１）におけるＣｕ質量濃度の方が、２．７倍多く、Ｃｕが拡散する経路について、ZrO_2粒子内を優先的に拡散、経由していることが分かる。こうして、Ｃｕ存在領域が形成されていることが分かる。

[0058] ＜２－３．元素の定量分析（面分析法）＞

実施例１において、Ｃｕ電極、接合界面、セラミック基板を含む領域を、電界放射型電子プローブマイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）を用いて、ＺｒおよびＣｕについて面分析を行った。結果は図４に示すとおりである。

[0059] ＺｒとＣｕの分布位置は概ね一致していた。また、接合界面からセラミック基板の内部へ進むにつれて、Ｃｕの濃度が減衰する性質を示すことを確認した。上記したＣｕの拡散挙動（表３及び図４）は、実施例１に限定されるものではなく、実施例２においても、同様の性質であることを確認している。

[0060] ＜２－４．ＣｕとＡｌの含有量の分析＞

各元素の分布を詳細に確認するため、次の解析を行った。半導体装置用基板を切断加工し、さらに切断面を研磨して得た断面サンプルをこの解析に用いた。断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）や電界放射型電子プローブマイクロアナライザで分析した。図５（ａ）は、銅板とセラミック基板との接合界面付近の反射電子像である。反射電子像の取得画像領域は、幅方向２５μｍ×深さ方向１００μｍとした。このエリアを２５６×１，０２４の小エリアに分割した。次に、各小エリアの元素の濃度を算出した。そのうえで図５（ｂ）に示すように、水平方向（Ｘ方向）の２５６個の小エリアで元素の濃度（質量％）を平均化した（これを、Ｘ方向平均元素濃度と呼ぶ）。この元素濃度分布の測定は、電界放射型電子プローブマイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）により行った。このＥＰＭＡとして、フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザＦＥ－ＥＰＭＡ，ＪＸＡ－８５３０Ｆ，ＪＥＯＬを用いた。

[0061] 図６は、図５のＹ方向、すなわちセラミック基板の深さ方向を縦軸とした

グラフであり、各深さにおける各Ｘ方向平均元素濃度を縦軸に打点した。なお、このグラフの横軸は、銅板とセラミック基板の接合界面を原点としている。接合界面は、ＡｌＩ濃度が０ｗｔ％から立ち上がる点と同義とした。ただし、Ｃｕの質量濃度をプロットするにあたり、接合界面からセラミック基板方向深さがランダムに１０μｍ区間をとるとき、Ｃｕプロットの傾き≦０．１０の条件を満たす場合、その区間の始点以降のＣｕ質量濃度を０ｗｔ％として定義した。図６の結果から、Ｃｕの拡散距離は、銅板が湿式処理により酸化された場合、電極の接合時間が長い場合において長くなる傾向を示した。

[0062] ＜２－５．半導体装置用基板におけるＣｕ拡散深さと接合強度との関係＞

銅板とセラミック基板間の接合強度は、以下のように測定した。まず、接合している長方形の銅板を端部から所定の長さだけ長辺方向に引き剥がし、９０°方向に折り曲げる。次に、折り曲げた銅板の端部をクリップで挟み、垂直方向に引き上げる。その際の最大値を測定強度と定義した。すなわち、接合強度（ｋｇ／ｃｍ）＝引上げ荷重（ｋｇ）最大値／長方形の短辺長さ（ｃｍ）とした。結果は、表４に示すとおりである。

[0063] 図６におけるＣｕ濃度をＹ軸方向に積分した値をグラフ化し、図７に示した。その際、Ｃｕ拡散領域における積算Ｃｕ質量濃度が９０％を示すＣｕ拡散深さを求めた。上記した接合強度とＣｕ拡散深さを表４に記した。

[表4]

	Ｃｕ拡散領域における積算Ｃｕ質量濃度が９０％を示すCu拡散深さ[μm]	接合強度[kg/cm]
実施例１	13.6	10.9
実施例２	17.8	6.1
比較例１	7.9	5.3
比較例２	9.0	4.9

[0064] 実施例１と実施例２を比較すると、接合時間が長くなるにつれて、Ｃｕ拡散領域がＹ方向に増大する傾向を示す一方で、接合強度は減少する傾向を示した。実施例１と比較例１とを比較すると、接合時間は同等だが、比較例１

の方が、よりＣｕ拡散領域が狭く、接合強度が低いことが確認される。このことから、酸化銅層の融点が下がりＣｕ拡散が促進され、結果として、接合強度が高くなることが分かる。ただし、Ｙ方向におけるＣｕ拡散領域と、接合強度に比例関係は無く、Ｃｕ拡散領域がある一定以上になると、接合強度が低下し始める。

[0065] したがって、接合界面から積算Ｃｕ質量濃度９０％を示す際のＣｕ拡散深さが、１１．０～２０．０μｍである実施例１，２は、比較例１，２に比べ高い接合強度を示すことが分かった。

符号の説明

[0066] ２…半導体装置用基板

３…セラミック基板

４，４’…銅板

請求の範囲

[請求項1] セラミック基板と、

前記セラミック基板の少なくとも一方の面に接合された銅板と、

を備え、

前記セラミック基板において、前記銅板との接合界面から積算Ｃｕ質量濃度９０％を示す際のＣｕ存在深さが、１１．０～２０．０μｍである、Ｃｕ存在領域を有する、半導体装置用基板。

[請求項2] 前記セラミック基板は、

アルミナと、

ジルコニアまたは部分安定化ジルコニアと、

を含有し、

前記Ｃｕ存在領域において、前記ジルコニアの結晶粒中の前記銅の含有量が、前記アルミナの結晶粒中の前記銅の含有量よりも多い、請求項１に記載の半導体装置用基板。

[請求項3] 前記セラミック基板から前記銅板を引き剥がすための単位幅当たりの荷重が、５．５ｋｇ／ｃｍ以上である、請求項１または２に記載の半導体装置用基板。

[請求項4] 湿式酸化法により、銅板を酸化させる工程と、

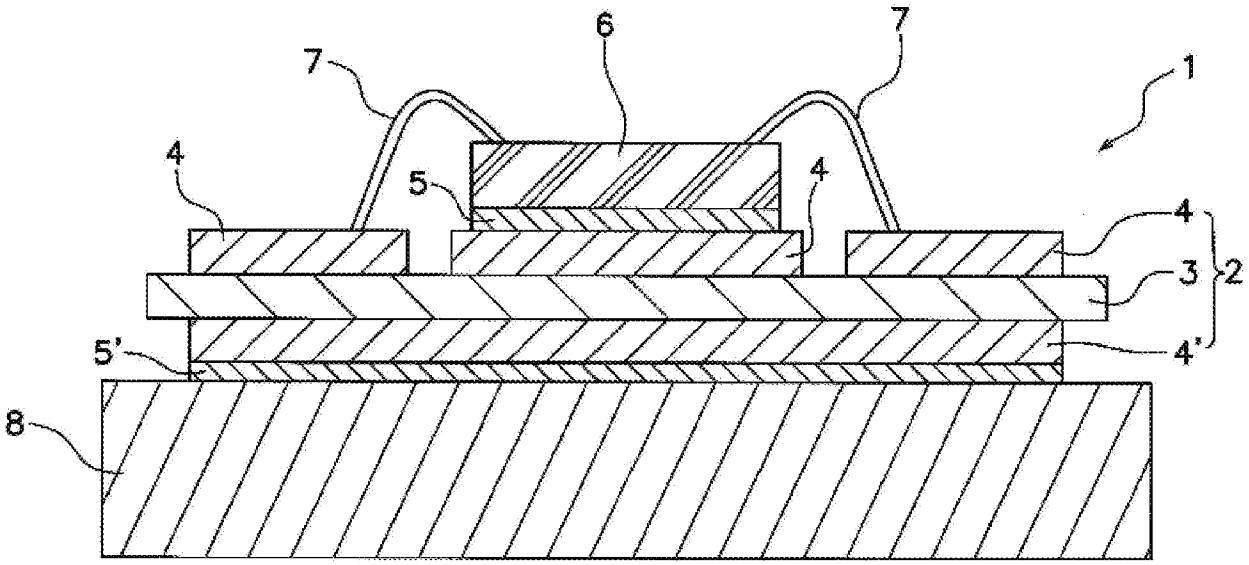
セラミック基板の少なくとも一方の面と前記銅板とを直接接合法で接合する工程と、

を含み、

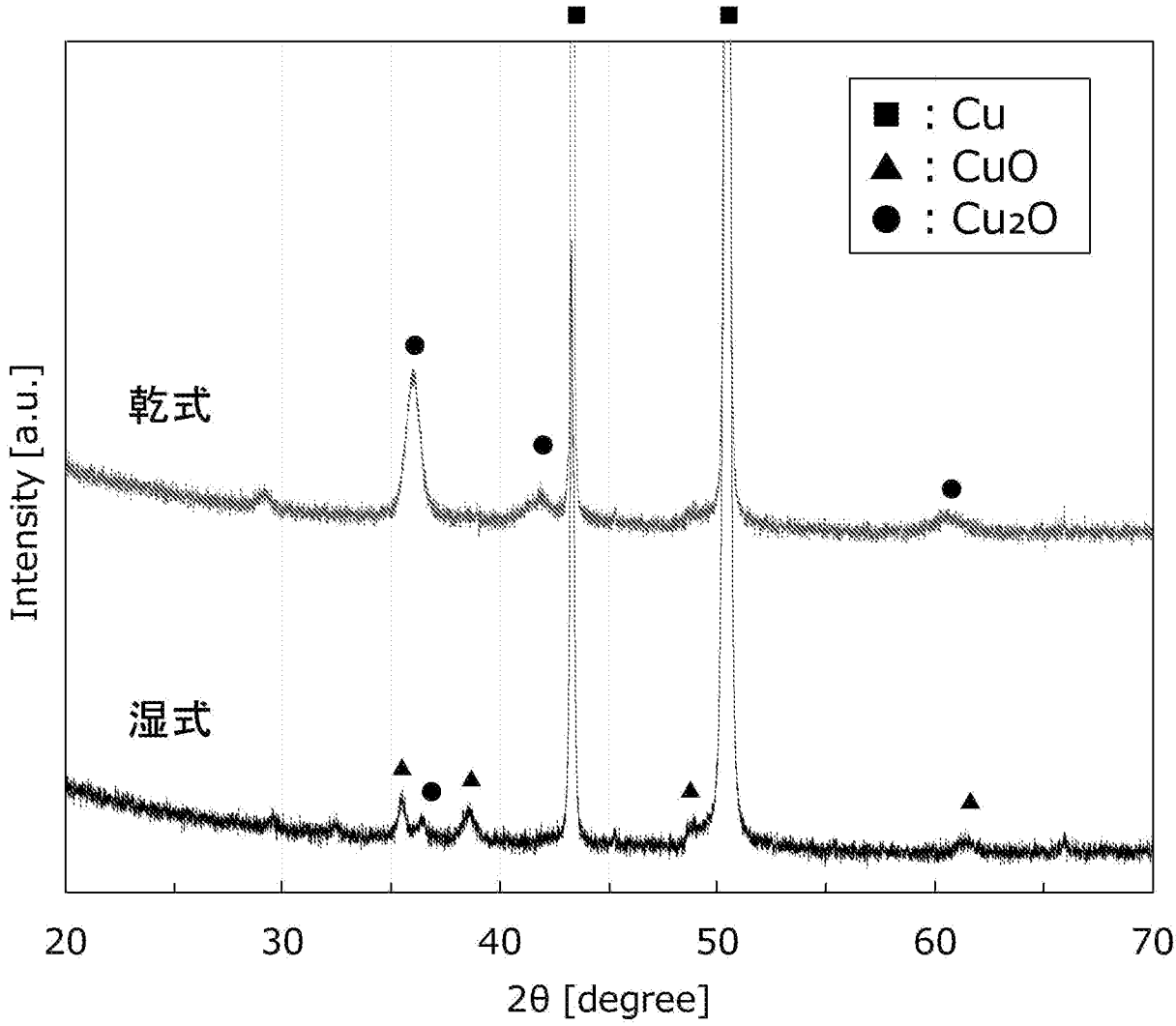
酸化された前記銅板は、前記セラミック基板と接合する前の状態においてＣｕＯとCu_2Oとを含有し、且つ前記ＣｕＯリッチの酸化銅層が表面に形成されている、半導体装置用基板の製造方法。

[請求項5] 前記セラミック基板の各面において、前記銅板との接合界面から積算Ｃｕ質量濃度９０％を示す際のＣｕ存在深さが、１１．０～２０．０μｍである、請求項３または４に記載の半導体装置用基板の製造方法。

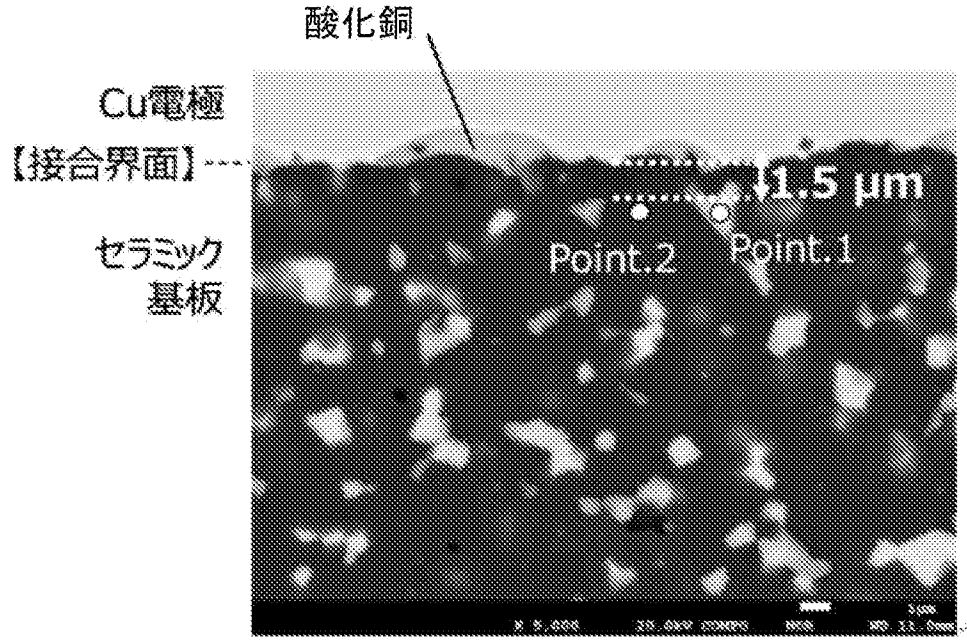
[図1]


6
7
7
1
4
5
4
4
3
2
5'
4'
8

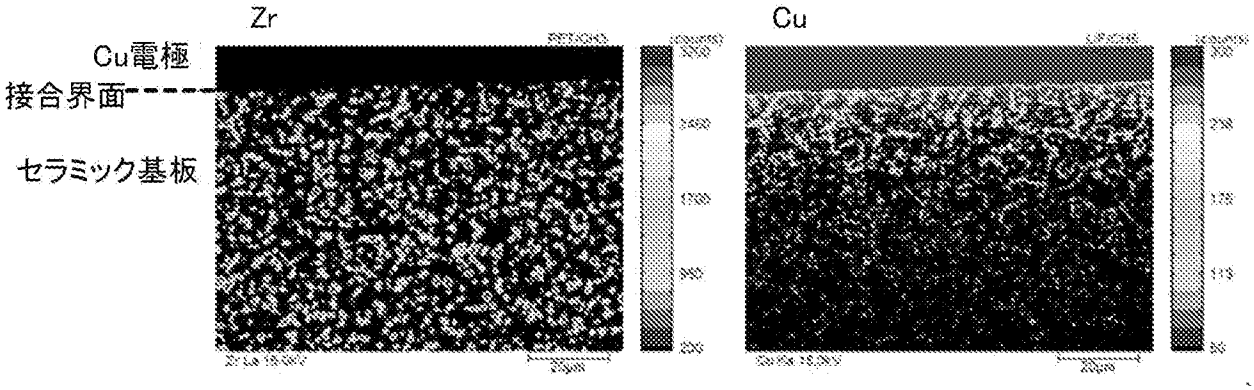
[図2]


■ : Cu
▲ : CuO
● : Cu2O
乾式
湿式
Intensity [a.u.]
20
30
40
50
60
70
2θ [degree]

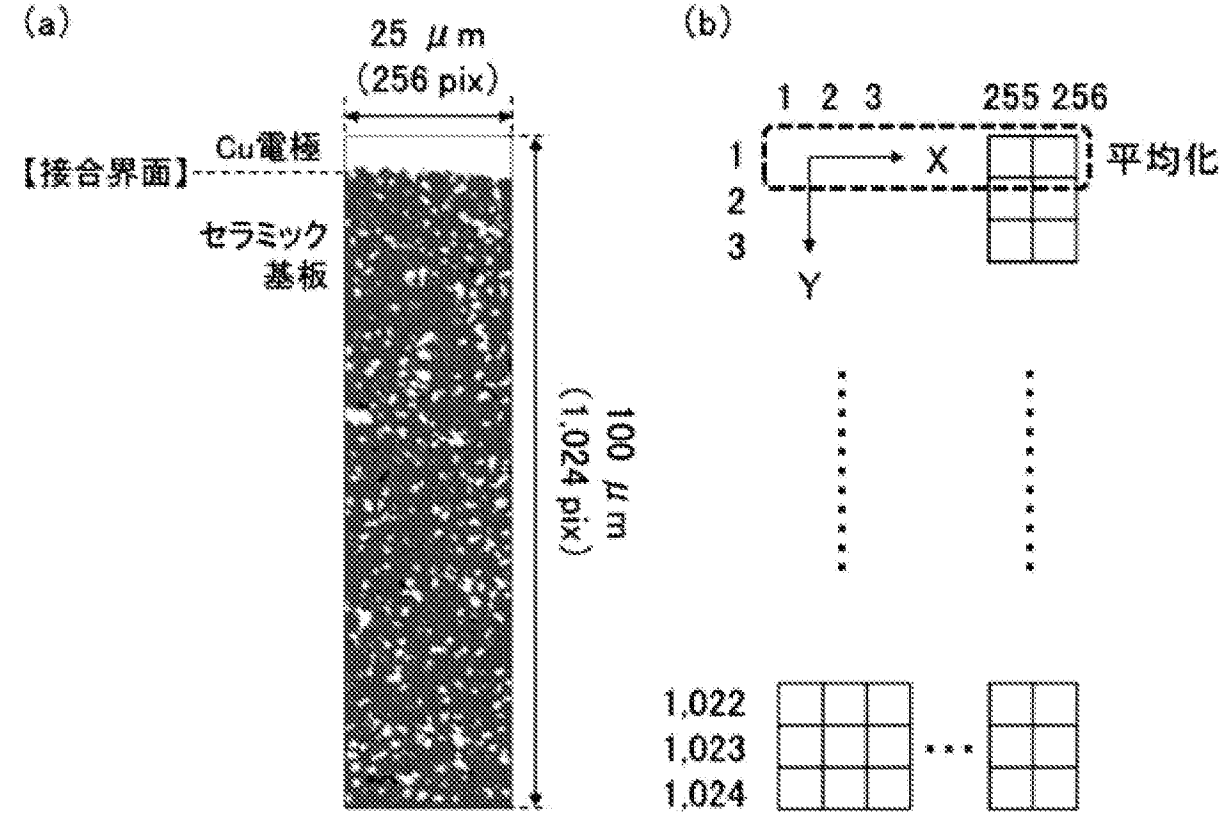
[図3]


酸化銅
Cu電極
【接合界面】
セラミック
基板
1.5 μm
Point.2
Point.1

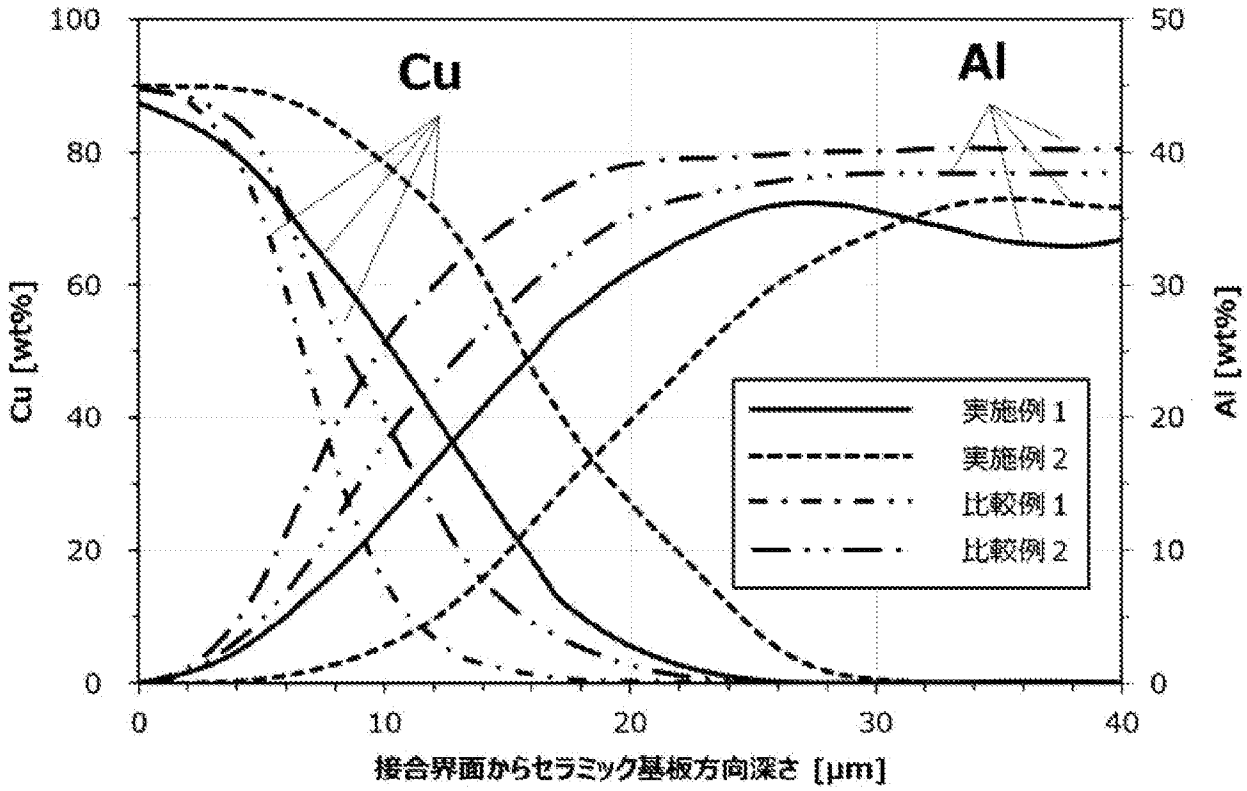
[図4]


Zr
Cu
Cu電極
接合界面
セラミック基板

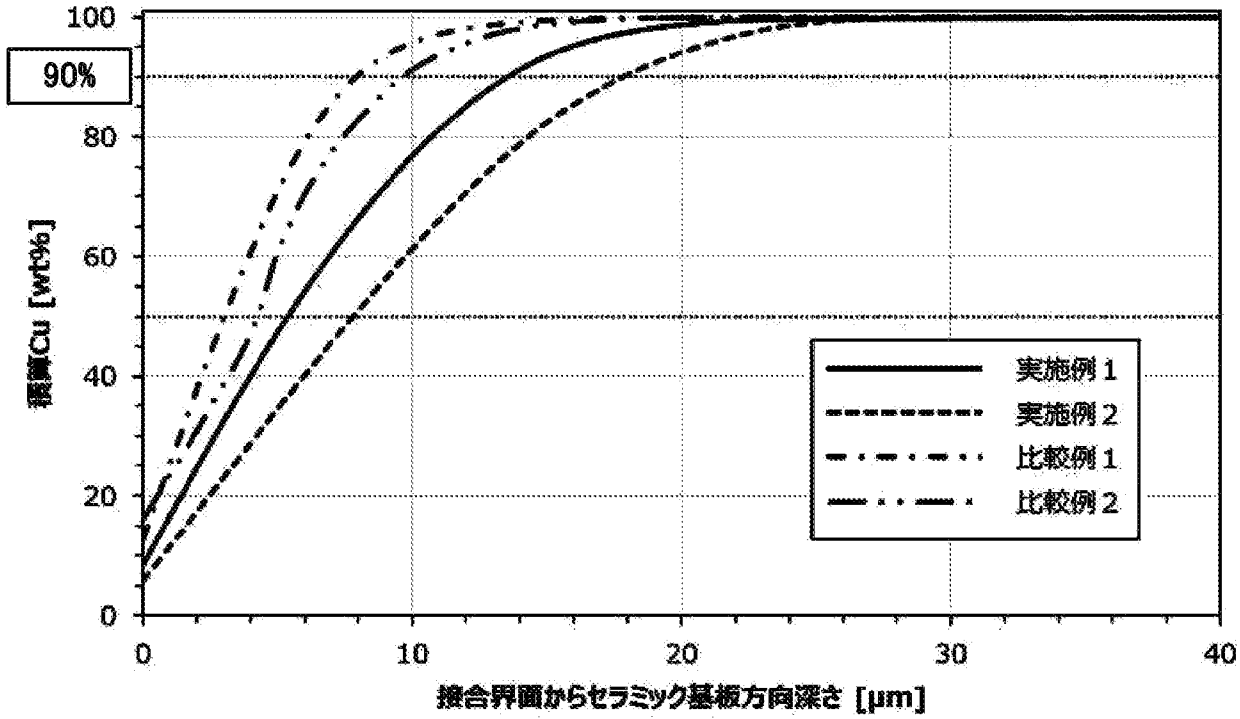
[図5]


(a)
25 μm
(256 pix)
Cu電極
【接合界面】
セラミック
基板
100 μm
(1,024 pix)
(b)
1 2 3
255 256
X
Y
平均化
1
2
3
1,022
1,023
1,024

[図6]


Cu
Al
Cu [wt%]
Al [wt%]
接合界面からセラミック基板方向深さ [μm]
実施例 1
実施例 2
比較例 1
比較例 2
0
20
40
60
80
100
10
30
50

[図7]


100
90%
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
接合界面からセラミック基板方向深さ [μm]
実施例１
実施例２
比較例１
比較例２

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/036557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 23/12(2006.01)i
FI: H01L23/12 J; H01L23/12 D

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)

H01L23/12

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2009/0152237 A1 (HIGH CONDUCTION SCIENTIFIC CO., LTD.) 18 June 2009 (2009-06-18) entire text, all drawings	1-5
A	CN 103113126 A (SHANGHAI SHENHE THERMO-MAGNETICS ELECTRONICS CO., LTD.) 22 May 2013 (2013-05-22) entire text, all drawings	1-5
A	CN 112533388 A (BYD COMPANY LIMITED) 19 March 2021 (2021-03-19) entire text, all drawings	1-5
A	CN 114230359 A (BEAI DIJI CO., LTD.) 25 March 2022 (2022-03-25) entire text, all drawings	1-5

☐ 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 November 2022	**22 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/036557

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2009/0152237 A1	18 June 2009	EP 2072483 A2 entire text, all drawings	
CN 103113126 A	22 May 2013	(Family: none)	
CN 112533388 A	19 March 2021	(Family: none)	
CN 114230359 A	25 March 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/036557

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L 23/12(2006.01)i
FI: H01L23/12 J; H01L23/12 D

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01L23/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	US 2009/0152237 A1 (HIGH CONDUCTION SCIENTIFIC CO., LTD.) 18.06.2009 (2009-06-18) 全文,全図	1-5
A	CN 103113126 A (SHANGHAI SHENHE THERMO-MAGNETICS ELECTRONICS CO.,LTD.) 22.05.2013 (2013-05-22) 全文,全図	1-5
A	CN 112533388 A (BYD COMPANY LIMITED) 19.03.2021 (2021-03-19) 全文,全図	1-5
A	CN 114230359 A (BEAI DIJI CO., LTD.) 25.03.2022 (2022-03-25) 全文,全図	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14.11.2022	22.11.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
平林　雅行 5F 6310
電話番号 03-3581-1101 内線 3516

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/036557

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2009/0152237 A1	18.06.2009	EP 2072483 A2 全文,全図	
CN 103113126 A	22.05.2013	（ファミリーなし）	
CN 112533388 A	19.03.2021	（ファミリーなし）	
CN 114230359 A	25.03.2022	（ファミリーなし）	