(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
2022年2月17日(17.02.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/034810 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 37/02 (2006.01) *H05K 3/38* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/028505

(22) 国際出願日： 2021年7月30日(30.07.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-136273 2020年8月12日(12.08.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社ＦＪコンポジット(**FJ COMPOSITE KK**) [JP/JP]; 〒0660009 北海道千歳市柏台南２丁目２－３ Hokkaido (JP). 株式会社トクヤマ(**TOKUYAMA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 津島 栄樹(**TSUSHIMA, Eiki**); 〒0660009 北海道千歳市柏台南２丁目２－３ 株式会社ＦＪコンポジット内 Hokkaido (JP). 石本 竜二(**ISHIMOTO, Ryuji**); 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 前田 昌克(**MAEDA, Masakatsu**); 〒7458648 山口県周南市御影町１番１号 株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).

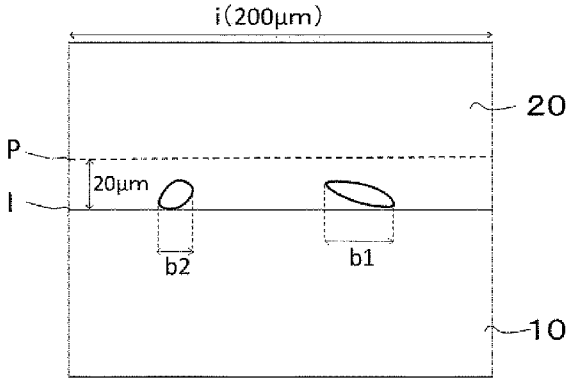
(74) 代理人: 田口 昌浩，外(**TAGUCHI, Masahiro** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 虎ノ門ＥＳビル８階 ダイヤ特許事務所 Tokyo (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) **Title:** LAMINATE FOR CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称： 回路基板用積層体

[図2]



(57) **Abstract:** This laminate for a circuit board, which is a laminate of a metal nitride sintered board and a copper sheet, is characterized by: having such a size that the shortest length between the center of the plane and the periphery is 50 mm or more; and having a void ratio X of 0.50% or less, said void ratio X being defined as the ratio, relative to the measured length L_I of the joining interface between the metal nitride sintered board and the copper sheet measured in a cut surface that is created by cutting the laminate along the lamination direction, of the total length L_B of voids with a diameter of 1 μm or more that are found in the vicinity of the joining interface. The present invention can provide a laminate that exhibits excellent heat dissipation, can minimize the amount of a residual etchant, said etchant having been employed in patterning, in the joining interface and has high product reliability.

WO 2022/034810 A1

[続葉有]

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, 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, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:本発明の回路基板用積層体は、金属窒化物焼結基板と銅板との積層体であって、面の中心から周縁までの最短長さが５０ｍｍ以上の大きさを有し、前記積層体を積層方向に切断した切断面において測定される、前記金属窒化物焼結基板と銅板との接合界面の測定長さL_Iに対する、該接合界面近傍において確認される直径１μｍ以上のボイドの総長さL_Bの割合であるボイド率Ｘが、０．５０％以下であることを特徴とする。本発明によれば、放熱性に優れ、パターニングする際に使用するエッチング液が接合界面に残り難く、製品としての信頼性に優れる積層体を提供することができる。

明　細　書

発明の名称 ： 回路基板用積層体

技術分野

[0001] 本発明は、各種パワーモジュールに用いられる回路基板用積層体に関する。

背景技術

[0002] 近年、省エネルギーの観点からパワー半導体を用いたパワーモジュールが広く用いられている。パワーモジュールはパワー半導体素子等が回路基板上に搭載された構造となっており、この回路基板に大電流を流す場合、放熱性および絶縁性などが要求されるため、金属板を接合したセラミックス回路基板が用いられている。

[0003] このようなセラミックス回路基板において、セラミックスに関しては放熱性の観点から熱伝導率の高い金属窒化物焼結基板、具体的には窒化アルミニウム焼結基板や窒化ケイ素焼結基板などが用いられ、金属板については電気抵抗率の低い銅板が用いられる。金属窒化物焼結基板と銅板を接合する際には、ＡＭＢ法と言われる活性金属ロウ付け法（例えば、特許文献１）を用いることが一般である。

活性金属ロウ付け法とは、一般に、銀、銅などの金属粒子、チタンなどの活性金属粒子、バインダー（樹脂）、及び溶媒を含むペースト状のロウ材を金属窒化物焼結基板に印刷法などで塗布したのち、真空ロウ付け炉中で８５０℃程度に加熱することで金属窒化物焼結基板－金属積層体を得る手法である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１６－１６９１１１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところが、活性金属ロウ付け法により、金属窒化物焼結基板－金属積層体を作製した場合、金属をパターニングする際に使用するエッチング液が接合界面に残り易かったり、得られた積層体の放熱性が低下したりするなどの問題が生じる場合があることが分った。

そこで、本発明は、放熱性に優れ、パターニングする際に使用するエッチング液が接合界面に残り難く、製品としての信頼性に優れる積層体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] 本発明者らは、上記した問題の原因を突き止めるべく鋭意検討を行った。その結果、活性金属ロウ付け法の場合、積層体の接合界面に空隙（ボイド）が生成しやすく、これが原因で、上記したエッチング液の残存や放熱性の低下などの問題が生じることを突き止めた。

活性金属ロウ付け法で金属窒化物焼結基板と金属を接合して積層体とする際、金属粒子をペースト状にしたロウ材を基板上に塗布をするため、加熱接合時には不要な樹脂、溶媒を除去する必要がある。ペーストを塗布した金属窒化物焼結基板に銅板を重ねた状態で加熱接合するため、ペーストに含まれたバインダーを完全に除去することは難しい。この際、バインダーが、金属窒化物焼結基板と金属との接合界面に残渣として残ってしまい、金属窒化物焼結基板とロウ材の界面あるいは銅板とロウ材の界面に空隙、いわゆるボイドが発生してしまうことがあり、特に大型の積層体の場合、小型の場合と比較してボイドの発生が顕著であった。

すなわち、本発明らは、接合界面のボイドを低減することにより、上記問題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、以下の［１］～［５］である。

［１］金属窒化物焼結基板と銅板との積層体であって、前記積層体は面の中心から周縁までの最短長さが５０ｍｍ以上の大きさを有し、前記積層体を積層方向に切断した切断面において測定される、前記金属窒化物焼結基板と銅板との接合界面の測定長さL_1に対する、該接合界面近傍において確認される

直径１μｍ以上のボイドの総長さL_Bの割合であるボイド率Ｘが、０．５０％以下であることを特徴とする回路基板用積層体。

［２］前記金属窒化物焼結基板の厚み（t_1）が０．２～１．０ｍｍであり、前記金属窒化物焼結基板の厚み（t_1）に対する前記銅板の厚み（t_2）の比（t_2/t_1）が０．５～８である上記［１］に記載の回路基板用積層体。

［３］前記金属窒化物焼結基板が、窒化ケイ素焼結基板である上記［１］又は［２］に記載の回路基板用積層体。

［４］前記金属窒化物焼結基板と銅板との積層体が、厚み０．０１～１μｍの反応性金属の窒化物を含む接合層を介して接合されてなる上記［１］～［３］のいずれかに記載の回路基板用積層体。

［５］前記銅板と接合層との界面から、銅板の厚み方向に２０μｍの帯域における銀の濃度が３質量％以下である上記［４］に記載の回路基板用積層体。

発明の効果

[0008] 本発明は、ボイドの少ない金属窒化物焼結基板と銅板との積層体であるため、放熱性が良好であり、銅板をパターニングする際に使用するエッチング液が接合界面に残存しにくくなる。さらに、大型の積層体であることにより、積層体を個片化する場合において量産が可能となり、製造効率が向上する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の回路基板用積層体の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図2]ボイド率Ｘの算出方法を説明する図である。

[図3]本発明の回路基板用積層体の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図4]本発明の回路基板用積層体の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図5]本発明の回路基板用積層体の他の実施形態を模式的に示す断面図である。

[図6]本発明の回路基板用積層体における面の中心から周縁までの最短長さを説明する図である。

[図7]本発明の実施の形態に係る回路基板用積層体の製造方法を示す工程断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] ［回路基板用積層体］

本発明の回路基板用積層体は、金属窒化物焼結基板と銅板との積層体であって、前記積層体は面の中心から周縁までの最短長さが５０ｍｍ以上の大きさを有し、前記積層体を積層方向に切断した切断面において測定される、前記金属窒化物焼結基板と銅板との接合界面の測定長さL_Iに対する、該接合界面近傍、具体的には、接合界面から銅板側に２０μｍ幅の範囲内において確認される直径１μｍ以上のボイドの総長さL_Bの割合であるボイド率Ｘが、０．５０％以下であることを特徴とする。

[0011] 以下、図面を用いて本発明の回路基板用積層体を説明するが、本発明は図面に限定されない。

図１には本発明の回路基板用積層体の一実施形態である回路基板用積層体３０を示す。回路基板用積層体３０は、金属窒化物焼結基板１０と、該金属窒化物焼結基板１０の表面上に積層された銅板２０とを備えている。前記金属窒化物焼結基板１０及び銅板２０とは接合されており、これらの接合界面Ｉ近傍は後述するようにボイド率Ｘが一定以下である。

[0012] 本発明の回路基板用積層体３０は、該積層体を積層方向に切断した切断面において測定され、前記金属窒化物焼結基板と銅板との接合界面の測定長さL_Iに対する、該接合界面近傍において確認される直径１μｍ以上のボイドの総長さL_Bの割合（$100\times L_B/L_I$）であるボイド率Ｘが０．５０％以下である。

前記ボイド率Ｘが０．５０％以下であることにより、回路基板用積層体の放熱性が良好になり、回路パターン形成時にエッチング液が残存する等の不具合が低減され、製品としての信頼性が向上する。このような観点から、ボ

イド率Ｘは好ましくは０．１０％以下であり、より好ましくは０．０３％以下である。

[0013] 次に、接合界面の測定長さL_I及び接合界面近傍において確認される直径１μｍ以上のボイドが存在する総長さL_Bの算出方法について説明する。

まず、回路基板用積層体を、その平面における中心点を通過する任意の方向で、積層方向に切断した切断面を１つ以上準備する。

そして、該切断面の各界面について、任意の５００カ所を倍率５００倍の条件で走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により観察する。図２には、回路基板用積層体を積層方向に切断した切断面を模式的に示している。なお、説明のため、図面におけるハッチングは省略している。また、ボイドを拡大表示している。図２の切断面では、金属窒化物焼結基板１０と銅板２０との接合界面Ｉの測定長さｉは、視野範囲より２００μｍであり、前記５００カ所の界面を観察すると、接合界面の総長さL_Iは１００００００μｍ（１０ｃｍ）となる。

[0014] 次に、接合界面近傍において確認される直径１μｍ以上のボイドが存在する接合界面の総長さL_Bについて説明する。ここでボイドの直径とは、切断面において観察されたボイドの形状が円径であればその直径であり、円形以外の形状であれば、その形状の周上の任意の２点の直線距離の最大値を意味することとする。

また、接合界面近傍とは、接合界面から銅板側に２０μｍの幅の範囲を言う。具体的には図２において、接合界面Ｉと、該接合界面Ｉから銅板側に２０μｍの位置にあるＰとの間の領域が接合界面近傍である。

即ち、接合に起因するボイドは、銅板側しか発生しないため、銅板側のボイドを観察すれば足りる。尚、本発明において、後述する表面が平滑な基板を使用することにより、界面から金属窒化物焼結基板側に２０μｍの幅において、直径１μｍ以上のボイドが存在しないことを確認している。

また、接合界面近傍において確認される直径１μｍ以上のボイドの総長さL_Bとは、上記した接合界面の総長さL_Iで観察される、直径１μｍ以上の個

々のボイドについて、接合界面への投影長さの総和を意味する。例えば、図２に示す切断面では、接合界面Ｉの近傍、即ち、接合界面Ｉより銅板側２０μｍの範囲に、直径１μｍ以上のボイドが２つ確認されており、それぞれのボイドの接合界面Ｉへの投影長さはｂ１及びｂ２となる。したがって、前記接合界面の総長さL_Iの範囲で、直径１μｍ以上のボイドがｎ個確認された場合、以下の式（１）によりL_Bが求められる。

[0015] [数1]

$$L_B = \sum_{i=1}^{n} bi \quad 式(1)$$

（式（１）においてｂｉは接合界面近傍において確認される直径１μｍ以上の個々のボイドの接合界面への投影長さを表し、ｎは測定された接合界面の総長さL_Iの範囲で観察される直径１μｍ以上のボイドの数である。）

尚、従来、ボイド率の測定に超音波探傷装置が使用されることがあるが、かかる装置により測定されるボイドの最小径は高々数十μｍ程度であり、径が１μｍを含む微小なボイドまで測定することは実質的にできないが、上述したボイド率の測定方法によれば、回路基板用積層体において問題となる範囲のボイド存在量を確実に評価することができる。

[0016] また、本発明の回路基板用積層体３０は、図３に示すように金属窒化物焼結基板１０と、該金属窒化物焼結基板１０の両面に設けられた銅板２０とを備えていてもよい。

この場合、金属窒化物焼結基板１０と銅板２０との接合界面Ｉは２つ（図３ではI_1及びI_2）存在するが、接合界面の測定長さL_Iは、切断面においてＳＥＭで観察される表裏それぞれの接合界面について、一つの界面での測定箇所数（５００）の表裏の和（１０００）と１箇所あたりの測定長さとを乗じたものとなる。

[0017] また、図４に示すように、回路基板用積層体３０における上記金属窒化物焼結基板１０と銅板２０とは、接合層１５を介して接合されていてもよい。回路基板用積層体が接合層１５を有する場合、上記した接合界面の測定長さ

L_I及び、接合界面近傍において確認される直径１μｍ以上のボイドの総長さをL_Bの算出は、金属窒化物焼結基板１０と接合層１５との接合界面Ｉａを基準に行う。

なお、後述するように接合層１５の厚みは薄くすることが好ましく、接合層１５が薄く形成されている場合は、ＳＥＭにより接合層が確認できない場合がある。このような場合は、図１で説明した場合と同様に、ＳＥＭで観察される金属窒化物焼結基板１０と銅板２０との接合界面Ｉを基準として、L_I及びL_Bを測定して、ボイド率Ｘを求める。

[0018] さらに、図５に示すように、本発明の回路基板用積層体３０は、金属窒化物焼結基板１０の両面に接合層１５を介して銅板２０が設けられていてもよい。

この場合、ボイド率Ｘの算出の基準となる金属窒化物焼結基板１０と接合層１５の接合界面は２箇所（図５ではI_{a1}及びI_{a2}）存在するが、接合界面の測定長さL_Iは、切断面においてＳＥＭで観察される表裏それぞれの接合界面について、一つの界面での測定箇所数（５００）の表裏の和（１０００）と１箇所あたりの測定長さとを乗じたものとなり、該接合界面の測定長さL_Iの領域において確認される直径１μｍ以上のボイドの総長さL_Bの割合がボイド率Ｘとなる。

[0019] 本発明の回路基板用積層体３０は、面の中心Ｃから周縁までの最短長さが５０ｍｍ以上の大きさを有する。このような大きい回路基板用積層体は、一般には接合界面のボイドが多い傾向にあるが、本発明の回路基板用積層体は、上記したようにボイドが非常に少ない。したがって、積層体の生産性に優れると共に、得られた積層体の放熱性に優れ、かつエッチング液が残存する不具合なども低減することができる。積層体３０の面の中心Ｃから周縁までの最短長さは、より生産性を向上させる観点から、好ましくは７０ｍｍ以上であり、より好ましくは９０ｍｍ以上であり、そして実用上は１１０ｍｍ以下であることが好ましい。

[0020] ここで、面の中心とは回路基板積層体３０の積層方向の上方（又は下方）

から見た形状（以下面形状ともいう）における中心を意味する。例えば、図６には、回路用積層体３０を積層方向上方からみた面形状の一例を示しており、該面形状の中心Ｃから該面形状の周縁の任意の点を結ぶ直線の最短距離が最短長さｄである。

なお中心Ｃは、面形状が矩形などの四角形であれば対角線の交点であり、円形であればその円の中心であり、楕円であれば長径と短径の交点である。また、面形状がこれら以外の形状の場合は、その面形状の外接円の中心を本発明における中心Ｃとする。

[0021]（金属窒化物焼結基板）

本発明における金属窒化物焼結基板としては、特に制限されないが放熱性の観点から、窒化ケイ素焼結基板、窒化アルミニウム焼結基板などが好ましい。中でも、靭性値が高く、薄い基板でも割れにくいため、窒化ケイ素焼結基板がより好ましい。金属窒化物焼結基板は、窒化ケイ素粉末や窒化アルミニウム粉末などを焼成させることで得られる。

[0022] 金属窒化物焼結基板の厚さ（t_1）は、特に制限されないが、回路基板用積層体の軽量化の観点から、０．２～１．０ｍｍが好適である。

金属酸化物焼結基板は、積層体の面の中心から周縁までの最短長さが５０ｍｍ以上であれば特に制限されない。積層体は製造後に小さなサイズに個片化することが可能であり、最初に大きな積層体を製造することで製造効率が高まる。また、後述する本発明の積層体の製造方法によると、接合界面のボイドを少なくしつつ、大きな積層体を得ることができる。

[0023]（銅板）

本発明における銅板については無酸素銅、タフピッチ銅、リン青銅などを特に制限なく用いることが可能であるが、接合後の応力の観点から伸び率の良い無酸素銅が好適である。銅板の厚み（t_2）については金属窒化物焼結基板の厚みが薄い場合、厚い銅板を接合すると接合時の熱膨張差に起因する応力により金属窒化物焼結基板が割れてしまうため、銅板の厚み（t_2）は、金属窒化物焼結基板の厚み（t_1）に対する前記銅板の厚み（t_2）の比（t_2／

t_1）が０．５～８となるように選定することが好ましく、１～３となるように選定することがより好ましい。なお、銅板の厚み（t_2）は、銅板が金属窒化物焼結基板の片面にのみ設けられている場合はその銅板の厚みを意味し、銅板が金属窒化物焼結基板の両面に設けられている場合は、２つの銅板の合計厚みを意味することとする。

また銅板の大きさは、生産性を考慮し接合時に複数の金属窒化物焼結基板および銅板を重ねることがあるため、接合界面のボイド低減の観点から金属酸化物焼結基板と同じ大きさであることが好ましい。

[0024]（接合層）

上記したように、本発明の回路基板用積層体は、金属窒化物焼結基板と銅板とが接合層を介して接合されていてもよい。接合層を介して接合されることにより、金属窒化物焼結基板と銅板とがより強固に接合される。

接合層は、反応性金属の窒化物を含んでおり、これにより金属窒化物焼結基板と銅板とがより強固に接合される。ここで反応性金属とは例えば、チタン（Ｔｉ）が代表的である。

なお、上記反応性金属の窒化物は、後述する回路基板用積層体の製造方法の説明において説明するが、回路基板用積層体又は金属窒化物焼結基板上に形成させる反応金属層を構成するチタンなどの活性金属と、金属窒化物焼結基板の窒素原子との反応物である。

[0025] 後述の製造方法において述べるように、接合層の形成時には、活性金属よりなる層の表面に銀（Ａｇ）などからなる酸化防止層を存在させることが好ましい。上記酸化防止層は接合の過程で銅板に拡散して消失するが、このように酸化防止層を存在させることにより、回路基板積層体製造時において、活性金属の酸化を防止することができる。

ただし、酸化防止層として最も好適に使用される銀は、銅板をエッチングする際や、銅板にメッキ処理を施す際に悪影響を及ぼす場合があり、また、回路への通電時にイオンマイグレーションを起こしやすいため、接合層近辺の銅板に含まれる銀の量は少なくすることがより好ましい。

そのため、前記銅板と接合層との界面から、銅板の厚み方向に２０μｍの帯域における銀の濃度が３質量％以下であることが好ましく、２質量％以下であることがより好ましい。

前記銅板と接合層との界面から、銅板の厚み方向に２０μｍの帯域における銀の濃度は、銅板と接合層との界面の銀の濃度と、該界面から銅板の厚み方向に２０μｍ離れた部分の銀の濃度との平均値である。銀の濃度は、電子線マイクロアナライザ（ＥＰＭＡ）により測定することができる。

[0026] また、図５のように金属窒化物焼結基板の両面に接合層を介して銅板１０が設けられている場合は、銅板と接合層との界面から、銅板の厚み方向に２０μｍの帯域は２つ存在するが、該２つの帯域について、共に銀の濃度が３質量％以下であることが好ましく、２質量％以下であることがより好ましい。

[0027] なお、後述する回路基板用積層体の製造方法によれば、活性金属ロウ付け法を用いずに接合層形成できるため、接合層近辺の銅板に含まれる銀の量を一定以下に少なくすることができる。

前記接合層の厚みは特に限定されないが、０．０１～１μｍであることが好ましく、０．０５～０．６μｍであることがより好ましい。接合層の厚みがこれら下限値以上であると、接合強度が高くなり、接合層の厚みがこれら上限値以下であると、放熱性を良好に維持することができる。

[0028] ［回路基板用積層体の製造方法］

本発明の回路基板用積層体の製造方法は特に限定されないが、接合界面のボイドの低減の観点から、以下の各工程を経て製造することが好ましい。

[0029] 本発明における好適な回路基板用積層体の製造方法は、

金属窒化物焼結基板と銅板との積層体である回路基板用積層体の製造方法であって、

表面粗さ（Ｒａ）が０．６μｍ以下の金属窒化物焼結基板を準備する工程１と、

前記金属窒化物焼結基板及び前記銅板のうち少なくともいずれかの表面に

、前記金属窒化物焼結基板及び銅板と反応する金属を含む反応金属層を成膜する反応金属層成膜工程２と、

前記反応金属層が前記金属窒化物焼結基板と前記銅板との間にある形態で前記金属窒化物焼結基板と前記銅板とを積層し、非酸化雰囲気中で、前記反応金属層と前記銅板及び前記金属窒化物焼結基板との間で反応が生じる温度で前記金属窒化物焼結基板と前記銅板の間に圧力を印加するホットプレス工程３と、

を具備することを特徴とする回路基板用積層体の製造方法である。

[0030] 以下図面を用いて説明する。図７は、本発明における回路基板用積層体の製造方法の一実施態様を示しており、金属窒化物焼結基板１０と銅板２０とが、接合層１５を介して接合された回路基板用積層体（図７（ｆ））の各製造工程を示している。

[0031] （工程１）

工程１は、表面粗さ（Ｒａ）が０．６μｍ以下の金属窒化物焼結基板１０（図７（ａ））を準備する工程である。

金属窒化物焼結基板１０としては、特に制限されないが放熱性の観点から、窒化ケイ素焼結基板、窒化アルミニウム焼結基板などが好ましい。中でも、靭性値が高く、薄い基板でも割れにくいため、窒化ケイ素焼結基板が好ましい。これら金属窒化物焼結基板１０は、窒化ケイ素粉末や窒化アルミニウム粉末を焼成することにより得ることができる。

[0032] 金属窒化物焼結基板の表面粗さ（Ｒａ）は０．６μｍ以下のものが好ましく、０．５μｍ以下のものが好ましい。表面粗さ（Ｒａ）がこれら上限値以下であると、接合界面のボイドの生成を抑制しやすくなる。

金属窒化物焼結基板の表面の山頂点の算術平均曲率（Ｓｐｃ）は、４．５［１／ｍｍ］以下であることが好ましく、４．２［１／ｍｍ］以下であることがより好ましい。上記した表面粗さ（Ｒａ）に調整しつつ、山頂点の算術平均曲率（Ｓｐｃ）をこのような範囲に調整することにより、接合界面のボイドの生成をより抑制しやすくなる。

[0033] 上記表面粗さを示すＲａ、表面の凸部の状態を示すＳｐｃの値は、後述する実施例において、具体的に示すが、非接触３次元測定装置（キーエンス社製　商品名：ＶＲ－５０００）を用いて求めた値である。

[0034] ここで、Ｓｐｃについて説明する。山頂点の算術平均曲率Ｓｐｃとは、表面の山頂点の主曲率の平均を表す。下記の式は、山頂点の算術平均曲率Ｓｐｃの算出式である。下記式において、ｚはｘ、ｙ座標における高さ方向成分を意味し、ｎは山頂点の数を示し、山頂点の算術平均曲率Ｓｐｃは、表面凹凸形状の山頂点の近似円の半径の逆数の平均値を表している。この数値が小さいほど、山の頂点に丸みがあり、幅の広い形状となっていることを示すものである。

[0035] [数2]

$$Spc = -\frac{1}{2}\frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}\left(\frac{\partial^2 z(x,y)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 z(x,y)}{\partial y^2}\right)$$

[0036] 金属窒化物焼結基板１０は、焼成後に表面研磨していないものを用いることが好ましい。表面研磨された金属窒化物焼結基板１０よりも、焼成されたままの状態いわゆるａｓ－ｆｉｒｅ基板を用いる方が、微視的な表面形状がより平滑となる傾向があり、接合界面にボイドが生成し難くなるため好ましい。特に、焼成後に表面研磨していない金属窒化物焼結基板１０であって、表面粗さ（Ｒａ）が上記範囲である金属窒化物焼結基板１０を用いることが好ましく、表面粗さ（Ｒａ）及び山頂点の算術平均曲率（Ｓｐｃ）が共に上記範囲である金属窒化物焼結基板１０を用いることがより好ましい。

なお、焼成後の表面研磨をしていないとは、金属窒化物粉末を焼結させて得られた金属窒化物焼結基板表面を平滑にする研磨処理を行っていないことを意味し、表面に付着している離型剤等の異物を除去するためのブラスト処理などは行ってもよい。

[0037] 上記表面特性を有する金属窒化物焼結基板の製造方法は特に制限されないが、窒化ケイ素焼結基板について、代表的な製造方法を例示すれば、β化率

が９０％以上、比表面積が７～２０ｍ^2／ｇ、結晶歪みが４．０×１０$^{-4}$以上の窒化ケイ素粉末と焼結助剤とを含有し、アルミニウム元素の総含有量が８００ｐｐｍ以下に調整されたグリーンシートを、不活性ガス雰囲気及び０ＭＰａ・Ｇ以上０．１ＭＰａ・Ｇ未満の圧力下、１２００～１８００℃の温度に加熱して窒化ケイ素を焼結する方法が挙げられる。ここで、圧力単位のＭＰａ・Ｇの末尾のＧはゲージ圧力を意味する。

上記方法によれば、β化率が高く、後述する特定の粉砕により得られる高い比表面積と、高い結晶歪みを有する窒化ケイ素粉を使用することにより、低圧且つ低温で緻密な焼結を行うことができ、これにより、特に窒化ケイ素焼結基板の表面における針状結晶の成長を抑制し、基板表面の１～１０μｍの細孔の形成を抑制しながら、優れた特性が担保された窒化ケイ素焼結基板を得ることができる。

[0038] 〔グリーンシート〕

本発明の窒化ケイ素焼結基板の製造方法において、グリーンシートは、以下に説明する特定の窒化ケイ素粉末及び焼結助剤を含有する。

[0039] ＜窒化ケイ素粉末＞

（β化率）

グリーンシートに含まれる窒化ケイ素粉末のβ化率は８０％以上である。β化率が８０％以上の窒化ケイ素粉末は、厳密な製造条件を設定しなくても得ることができるため、比較的低コストで製造することができる。したがって、β化率の高い窒化ケイ素粉末を使用することで、窒化ケイ素焼結体の全体の製造コストを抑制することができる。また、β化率を高く設定することで、α型の窒化ケイ素粒子が焼成時にβ型の窒化ケイ素粒子に変態を起こす際に取り込む酸素量をさらに少なく抑えることが出来る。ここで窒化ケイ素粉末のβ化率は、好ましくは８５％以上、より好ましくは９０％以上である。

なお、窒化ケイ素粉末のβ化率とは、窒化ケイ素粉末におけるα相とβ相の合計に対するβ相のピーク強度割合［１００×（β相のピーク強度）／（

α相のピーク強度＋β相のピーク強度）］を意味し、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）測定により求められる。より詳細には、Ｃ．Ｐ．Ｇａｚｚａｒａ　ａｎｄ　Ｄ．Ｒ．Ｍｅｓｓｉｅｒ：Ｃｅｒａｍ．Ｂｕｌｌ．，５６（１９７７），７７７－７８０に記載された方法により、窒化ケイ素粉末のα相とβ相の重量割合を算出することで求められる。

[0040]（比表面積）

窒化ケイ素粉末の比表面積は７～２０ｍ^2／ｇである。窒化ケイ素粉末の比表面積が２０ｍ^2／ｇを超えると、固溶酸素量を低くすることが難しくなり、比表面積が７ｍ^2／ｇ未満であると、高密度で強度が高い窒化ケイ素焼結体が得にくくなる。窒化ケイ素粉末の比表面積は、好ましくは１２～１５ｍ^2／ｇである。

なお、本発明において比表面積は、窒素ガス吸着によるＢＥＴ１点法を用いて測定したＢＥＴ比表面積を意味する。

[0041]（結晶歪み）

本発明の窒化ケイ素焼結基板の製造において、窒化ケイ素粉末は、前記特性と共に結晶歪みが、４．０×１０$^{-4}$以上であるものを使用することが好ましい。かかる結晶歪みが得られる窒化ケイ素焼結基板の表面における網目状構造の形成、即ち、細孔の生成にどのように作用するかは明確ではないが、本発明者らの実験によれば、窒化ケイ素粉末の結晶歪みを大きい側に変化させることにより、前記特定細孔の積算容積が減少できることが確認された。

尚、結晶歪みは実施例に示す方法により測定したものである。

[0042] 窒化ケイ素粉末は、特に限定されないが、固溶酸素量を低くする観点などから、例えば、窒化ケイ素粉末を製造する際に、高純度の原料を用いるとよい。例えば、直接窒化法で窒化ケイ素粉末を製造する場合は、使用する原料として、内部に酸素が固溶する要因が無いシリコン粉末を使用することが好ましく、具体的には、半導体グレードのシリコン由来、例えば、上記シリコンを切断等の加工する際に発生する切削粉を代表とするシリコン粉末を使用することが好ましい。上記半導体グレードのシリコンは、ベルジャー式反応

容器内で、高純度のトリクロロシランと水素とを反応させる、いわゆる「ジーメンス法」により得られる多結晶シリコンが代表的である。

[0043] また、窒化ケイ素粉末の平均粒径D_{50}は、０．５～３μｍであることが好ましく、０．７～１．７μｍであることがより好ましい。このような平均粒径の窒化ケイ素粉末を用いると、焼結が一層進行し易くなる。平均粒径D_{50}は、レーザー回折散乱法により測定した５０％体積基準での値である。

[0044] 窒化ケイ素粉末における粒径０．５μｍ以下の粒子の割合は、好ましくは２０～５０質量％であり、より好ましくは２０～４０質量％である。また、窒化ケイ素粉末における粒径１μｍ以上の粒子の割合は、好ましくは２０～５０質量％であり、より好ましくは２０～４０質量％である。このような粒度分布を有する窒化ケイ素粉末を用いると、緻密で熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくなる。

この理由は、定かではないが、β型の窒化ケイ素粒子は、α型の窒化ケイ素粒子とは異なり焼成中の溶解再析出は起こりにくく焼成初期の段階で微細粒子と粗大粒子を一定のバランスに整えておくことでより緻密な焼結体を得ることが可能となるものと考えられる。

グリーンシート中の窒化ケイ素粉末の量は、グリーンシート全量基準で、好ましくは７０質量％以上、好ましくは、８０質量％以上である。

[0045] ＜窒化ケイ素粉末の製造＞

窒化ケイ素粉末の製造方法は、上述した特性を有する窒化ケイ素粉末を得られる方法であれば特に限定されない。窒化ケイ素粉末の製造方法としては、例えば、シリカ粉末を原料として、炭素粉末存在下において、窒素ガスを流通させて窒化ケイ素を生成させる還元窒化法、シリコン粉末と窒素とを高温で反応させる直接窒化法、ハロゲン化ケイ素とアンモニアとを反応させるイミド分解法などを適用できるが、上述した特性を有する窒化ケイ素粉末を製造し易い観点から、直接窒化法が好ましく、中でも自己燃焼法を利用する直接窒化法（燃焼合成法）がより好ましい。

[0046] 燃焼合成法は、シリコン粉末を原料として使用し、窒素雰囲気下で原料粉

末の一部を強制着火し、原料化合物の自己発熱により窒化ケイ素を合成する方法である。燃焼合成法は、公知の方法であり、例えば、特開２０００－２６４６０８号公報、国際公開第２０１９／１６７８７９号などを参照することができる。

また、前記結晶歪みは、上記燃焼合成法によりある程度大きい結晶歪みを有するものが得られるが、更に粉砕を行うことにより、結晶歪みをより大きくすることが可能である。上記粉砕方法としては、振動ボールミルによる粉砕が好ましく、かかる粉砕を５～１５時間行うことが好ましい。

[0047] ＜焼結助剤＞

本発明の窒化ケイ素焼結基板の製造に使用するグリーンシートにおいて、焼結助剤は公知のものが特に制限なく使用できるが、酸素結合を持たない化合物を含む焼結助剤を使用することが、得られる窒化ケイ素焼結基板の熱伝導率の低下を防止することができるため好ましい。

[0048] 上記酸素結合を持たない化合物としては、希土類元素又はマグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物（以下、特定の炭窒化物系の化合物ともいう）および窒化物系の化合物（以下、特定の窒化物系の化合物ともいう）が好ましい。このような、特定の炭窒化物系の化合物および特定の窒化物系の化合物を用いることで、より効果的に熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくなる。上記特定の炭窒化物系の化合物が、窒化ケイ素粉末に含まれる酸素を吸着するゲッター剤として機能し、特定の窒化物系の化合物においては、窒化ケイ素焼結体の全酸素量を低下させ結果として熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体が得られる。

[0049] 希土類元素を含む炭窒化物系の化合物において、希土類元素としては、Ｙ（イットリウム）、Ｌａ（ランタン）、Ｓｍ（サマリウム）、Ｃｅ（セリウム）、Ｙｂ（イッテルビウム）などが好ましい。

希土類元素を含む炭窒化物系の化合物としては、例えば、$Y_2Si_4N_6C$、$Yb_2Si_4N_6C$、$Ce_2Si_4N_6C$、などが挙げられ、これらの中でも、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくする観点から、$Y_2Si_4N_6C$、Ｙ

$b_2Si_4N_6C$が好ましい。

マグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物としては、例えば、$MgSi_4N_6C$などが挙げられる。またマグネシウム元素を含む特定の窒化物系の化合物としては、$MgSiN_2$などが挙げられる。

これら特定の炭窒化物系の化合物および特定の窒化物系の化合物は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

上記した希土類元素又はマグネシウム元素を含む炭窒化物系の化合物の中でも、特に好ましい化合物および特定の窒化物系の化合物は、$Y_2Si_4N_6C$、$MgSi_4N_6C$、$MgSiN_2$である。

[0050] また、焼結助剤は、上記酸素結合を持たない化合物に加えて、さらに金属酸化物を含むことができる。焼結助剤が、金属酸化物を含有することで、窒化ケイ素粉末の焼結が進行しやすくなり、より緻密で強度が高い焼結体を得やすくなる。

金属酸化物としては、例えば、イットリア（Y_2O_3）、マグネシア（MgO）、セリア（CeO）などが挙げられる。これらの中でも、イットリアが好ましい。金属酸化物は１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

焼結助剤に含まれる、前記特定の炭窒化物系の化合物を代表とする酸素を持たない化合物と金属酸化物との質量比（酸素を持たない化合物／金属酸化物）は、好ましくは０．２～４であり、より好ましくは０．６～２である。このような範囲であると、緻密で、熱伝導率が高い窒化ケイ素焼結体を得やすくなる。

また、グリーンシートにおける焼結助剤の含有量は、窒化ケイ素粉末１００質量部に対して、好ましくは５～２０質量部であり、より好ましくは７～１０質量部である。

[0051] ＜バインダー＞

グリーンシートは、バインダーを使用して成形することができる。この場合、グリーンシートは後述する成形用組成物をシート状に成形し、これを必

要に応じて乾燥し、公知の条件にて脱脂を行うことによりバインダーを除去して焼成に供される。

バインダーとしては、特に限定されないが、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メチルセルロース、アルギン酸、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、アクリル樹脂などが挙げられる。

グリーンシートの製造に使用するバインダーの含有量は、窒化ケイ素粉末１００質量部に対して、好ましくは１～３０質量部であり、成形方法に応じて適宜その割合を決定すればよい。

[0052] ＜アルミニウム元素の総含有量＞

グリーンシートのアルミニウム元素の総含有量（質量）は８００ｐｐｍ以下である。すなわち、本発明において使用するグリーンシートは、アルミニウム元素の量が非常に少ないものであり、これにより高い熱伝導率を有する窒化ケイ素焼結体を得ることが可能となる。グリーンシートのアルミニウム元素の総含有量は、好ましくは７００ｐｐｍ以下であり、より好ましくは６００ｐｐｍ以下である。

[0053] 〔グリーンシートの製造〕

本発明において使用するグリーンシートの製造方法は特に限定されず、例えば、窒化ケイ素粉末、及び焼結助剤を少なくとも含有する成形用組成物を、公知の成形手段によって成形する方法が挙げられる。公知の成形手段としては、例えば、プレス成形法、押出し成形法、射出成形法、ドクターブレード法などが挙げられるが、特に、ドクターブレード法が好適である。

また、成形用組成物には、取り扱い易さや、成形のし易さなどの観点から、溶剤を含有させてもよい。溶剤としては、特に限定されず、アルコール類、炭化水素類などの有機溶剤、水などを挙げることができるが、本発明においては、水を用いることが好ましい。すなわち、窒化ケイ素粉末、焼結助剤、及び水を含む成形用組成物を成形して、グリーンシートを得ることが好ましい。溶剤として水を用いる場合は、有機溶剤を用いる場合と比較して、環

境負荷が低減され好ましい。

[0054] 〔焼結方法〕

本発明の窒化ケイ素焼結基板の製造方法においては、上記したグリーンシートを必要に応じて脱脂後、一定の条件下で焼成し、窒化ケイ素を焼結させる。上記焼成においてグリーンシートには予め窒化ホウ素粉末よりなる離型材を塗布するのが一般的である。以下、焼成する際の条件について説明する。

[0055] 焼成は、不活性ガス雰囲気下において行う。不活性ガス雰囲気下とは、例えば、窒素雰囲気下、又はアルゴン雰囲気下などを意味する。

また、このような不活性ガス雰囲気下において、０ＭＰａ・Ｇ以上０．１ＭＰａ・Ｇ未満の圧力下で焼成を行う。圧力は、好ましくは０ＭＰａ・Ｇ以上０．０５ＭＰａ・Ｇ以下である。

焼成は、高圧を必要としないため、マッフル炉、管状炉などのバッチ炉で行うこともできるし、プッシャー炉などの連続炉で行うことも可能である。

[0056] グリーンシートは、１２００～１８００℃の温度に加熱して焼成させる。温度が１２００℃未満であると窒化ケイ素の焼結が進行し難くなり、１８００℃を超えると窒化ケイ素が分解しやすくなる。このような観点から、焼成させる際の加熱温度は、１６００～１８００℃が好ましい。

また、焼成時間は、特に限定されないが、３～２０時間程度とすることが好ましい。

[0057] なお、前記グリーンシートの形成にバインダーを使用する場合、バインダーなどの有機成分の除去は、脱脂工程を設けて行うことが好ましい。上記脱脂条件は、特に限定されないが、例えば、グリーンシートを空気中又は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で４５０～６５０℃に加熱することにより行えばよい。

上記焼成の実施により、前記特徴的な特性を有する窒化ケイ素焼結基板を得ることができる。

尚、本発明の窒化ケイ素基板は、焼成後、前記ブラスト処理を行い付着す

る窒化ホウ素粉末よりなる離型材等の付着物を除去して窒化ケイ素焼結基板として使用する。

[0058]（工程２）

工程２は、前記金属窒化物焼結基板１０、前記銅板２０のうち少なくともいずれかの表面に、前記金属窒化物焼結基板１０及び銅板２０と反応する金属を含む反応金属層を成膜する反応金属層成膜工程である。

工程２では、上記工程１で準備した金属窒化物焼結基板１０の上に、反応金属層１１が成膜される（図７（ｂ））。反応金属層１１は、高温下で基板及び銅板と反応する金属を含み、該金属としては例えばチタン（Ｔｉ）が用いられる。チタンは、銅板２０における銅と合金を形成すると共に、金属窒化物焼結基板１０の窒素と反応して、窒化チタン（ＴｉＮ）を形成するため、特に好ましく用いることができる。

[0059] 反応金属層１１の成膜は、例えばスパッタリング法によって行われ、その厚さは金属窒化物焼結基板１０や銅板２０や、一般に使用されるロウ材（活性金属ロウ材）よりも大幅に薄く形成され、その厚さは例えば０．０１μｍ～１．０μｍであり、好ましくは０．０１～０．１μｍであり、より好ましくは０．０１～０．０５μｍである。反応金属層１１は、後述するように、これが金属窒化物焼結基板１０や銅板２０と反応して接合層を形成するためのみに用いられ、接合層を薄くするためには、薄いことが好ましい。

[0060] チタンは大気中では容易に酸化するが、上記のスパッタリング法は真空中（減圧雰囲気中）で行われ、工程２（反応金属層成膜工程）の間に反応金属層１１が酸化することは抑制される。工程２においては、スパッタリング法と同様に反応金属層１１を酸化させずに薄く成膜することのできる他の方法として、真空蒸着法を用いてもよい。

[0061] また、後述するホットプレス工程が行われる前において、反応金属層１１が形成された後で大気中に取り出された際に酸化することを防止するために、図７（ｃ）に示されるように、反応金属層１１の上に酸化防止層１２を連続して成膜することが好ましい。酸化防止層１２は、反応金属層１１よりも

大気中で酸化しにくく、かつ高温下では酸化防止層１２を通して銅板２０と反応金属層１１とが反応することが可能な金属で構成され、具体的には、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、銅（Ｃｕ）、錫（Ｓｎ）、白金（Ｐｔ）、アルミニウム（Ａｌ）のいずれかを用いることができ、中でも銀が好ましい。酸化防止層１２は反応金属層１１の大気中での酸化を抑制するために設けられ、接合は主に反応金属層１１によって形成されるため、酸化防止層１２は、反応金属層１１と銅板２０側との反応（合金反応）が可能となる程度に薄いことが好ましい。

酸化防止層１２の厚みは特に限定されないが、例えば０．１～１μｍであり、好ましくは０．１～０．６μｍである。

[0062] 酸化防止層１２は、反応金属層１１と同様にスパッタリング法で成膜することができるため、反応金属層１１が表面に成膜された状態（図７（ｂ））の基板１０を大気中に取り出すことなく、反応金属層１１の成膜（図７（ｂ））に引き続いて真空中（減圧雰囲気中）で酸化防止層１２をスパッタリング法で成膜することができる。

[0063] （工程３）

工程３は、前記反応金属層１１が前記金属窒化物焼結基板１０と前記銅板２０との間にある形態で前記金属窒化物焼結基板１０と前記銅板２０とを積層し、非酸化雰囲気中で、前記反応金属層１１と前記銅板２０及び前記金属窒化物焼結基板１０との間で反応が生じる温度で、前記基板１０と前記銅板２０の間に圧力を印加するホットプレス工程である。

[0064] 工程３では、上記した工程２の後、金属窒化物焼結基板１０と別体の銅板２０を準備し（図７（ｄ））、これを基板１０における反応金属層１１等が形成された側と密着させ、図７（ｅ）に示されるように、厚さ方向に圧力を印加すると共に加熱するホットプレスを行う（ホットプレス工程）。ここで、金属窒化物焼結基板１０、銅板２０は、下側でホットプレス基台１００、上側でスペーサ１１０によって挟持されて所定の圧力で加圧される。

ホットプレス工程における雰囲気は非酸化雰囲気（例えばアルゴン中）と

することが好ましく、真空とすることがより好ましい。真空度は、加熱前に好ましくは０．０１Ｐａ以下、より好ましくは０．００５Ｐａ以下であることが好ましく、このような真空度に調整した後、後述する温度に加熱を開始するとよい。また、昇温中においても上記した真空度を保つことが好ましい。このような真空度に調整することにより、ボイドの少ない積層体を得ることができる。なお、活性金属ロウ材を使用する方法では、昇温中にバインダー成分が分解するため、上記した真空度とすることが難しい。

加熱する温度、すなわち反応金属層と前記銅板及び前記基板との間で反応が生じる温度としては、例えば６００℃～１０８０℃であり、好ましくは６５０℃～１０５０℃であり、より好ましくは８５０℃～１０００℃である。このような温度に調整する際の昇温速度は、設備の大きさなどの諸条件により異なるが、生産性の観点から２～２０℃／分であることが好ましい。

このような温度に調整した後、基板と前記銅板の間に圧力を印加する。圧力は１ＭＰａ～１００ＭＰａの範囲が好ましい。温度、圧力が低すぎる場合には接合が困難であり、温度、圧力が高すぎる場合には塑性変形により銅板２０の形状や厚さが大きく変動する。例えば温度が１０８０℃を超える場合には、銅の溶融が発生する。

[0065] これにより、図７（ｆ）に示されるように、反応金属層１１が周囲の材料と反応して形成された接合層１５が形成され、これによって銅板２０が基板１０と接合される。このように接合層１５により基板１０と銅板２０が接合された本発明の金属窒化物焼結基板は、接合界面のボイドが低減される。

なお、図７では接合層１５は強調して示されているが、実際にはこの接合層１５の厚さはロウ材を用いた場合に形成される接合層の厚さと比べて無視できる程度となる。

[0066] 銅板２０を配線として用いる場合には、図７（ｆ）に示されるように銅板２０が基板１０に接合された後で、銅板２０は適宜エッチングされてパターニングされる。

[0067] また、図７の例では基板１０の上面側に銅板２０が接合されたが、下面側

にも同様に他の銅板２０を接合することもできる。この場合には、図７（ｂ）の反応金属層１１、及び必要に応じて図７（ｃ）の酸化防止層１２を下面側にも同様に形成し、下面側にも銅板２０を設けた状態でホットプレスを行えばよい。この場合、上記のパターニングは、上面側と下面側で個別にあるいは同時に行うことができる。

[0068] また、上記の例では、基板１０の上に反応金属層１１、及び必要に応じて設けられる酸化防止層１２が順次形成された上で、銅板２０が接合されたが、逆に、銅板２０における基板１０と相対する側の面（図７においては下側の面）に反応金属層１１、及び必要に応じて設けられる酸化防止層１２を順次形成してもよい。この場合においても、上記と同様のホットプレス工程を行うことにより、銅板２０と基板１０を接合することができる。あるいは、基板１０、銅板２０の両者にそれぞれ反応金属層１１、及び必要に応じて設けられる酸化防止層１２を形成してもよい。ただし、製造工程を簡略化し、かつ形成される接合層を薄くするためには、反応金属層１１、及び必要に応じて設けられる酸化防止層１２は、基板１０、銅板２０のうちの一方にのみ形成することが好ましく、特に基板１０のみに形成することが密着性の観点からより好ましい。

上記酸化防止層１２は、ホットプレスによる反応時に銅板側に拡散するため、単独の層として確認できない。

[0069] また、前記の通り、ホットプレス工程においては、銅板２０が塑性変形することがある。このような塑性変形は、回路基板の製造後、あるいはその後の熱サイクルが印加された際の回路基板の変形、反りの状態に影響を及ぼす。ホットプレス工程後の室温までの冷却時に塑性変形が生じた場合には、室温時における銅板２０や接合層１５の応力が低減され、この回路基板の室温時における反りを小さくすることができる。このため、ホットプレス工程の温度、圧力は、接合の状況だけでなく、このような回路基板の反りの状況に応じても設定することができる。すなわち、ホットプレス工程からの冷却時において銅板２０に塑性変形を発生させることにより、回路基板の室温時に

おける反り（変形）を小さくすることができる。

[0070] また、室温時において反応金属層１１（チタン）の最表面に薄い酸化層が形成された場合でも、ホットプレス工程によって前記のように接合層１５が形成されるように、ホットプレス工程の圧力、温度を設定することもできる。この場合においては、上記の酸化防止層１２は不要である。また、ホットプレス工程の前に酸化層が各種の処理により除去可能な場合においても同様である。ただし、前記のように、スパッタリング法によれば酸化防止層１２と反応金属層１１を連続的に形成することは容易であり、これによってホットプレス工程の前における反応金属層１１の酸化を確実に抑制することができるため、スパッタリング法によって反応金属層１１、酸化防止層１２を順次形成することが特に好ましい。例えば反応金属層１１をチタンとした場合には、チタンは空気中で酸化するために、酸化防止層１２を形成することが好ましい。ただし、この酸化は徐々に進行するため、この状況は反応金属層成膜工程からホットプレス工程までの時間間隔にも依存する。例えば、この時間間隔が数日以上である場合には、酸化防止層１２は特に有効であるが、この時間間隔が無視できる程度に短い場合には、酸化防止層１２を形成しなくともよい。

[0071] 反応金属層１１として用いられるチタンは、銅板２０を構成する銅や、基板１０を構成する窒素等と反応して合金層（接合層１５）を形成する。このため、安定して接合層１５が形成される。

[0072] 活性金属ロウ材を用いた場合でも、同様に界面にチタンが存在する。しかしながら、チタンの含有量は１％程度と少ないため、状況は全く異なり、上記のような薄く強固な接合層１５のみによる接合は得られない。

[0073] なお、上記の例では、反応金属層１１がチタンで構成されるものとしたが、上記と同様に接合層１５が形成される限りにおいて、反応金属層１１がチタン以外の材料を含有していてもよい。また、同様に基板１０の窒素や銅板２０側の銅と反応をすることができ、かつ上記の通りに基板１０側又は銅板２０側に薄く成膜が可能である限りにおいて、他の金属を反応金属層１１の

主成分としてもよい。

[0074] 反応金属層１１を構成するチタンの熱伝導率は銅板２０を構成する銅と比べて大幅に低い。このため、接合層１５中においてチタンが反応金属層１１のまま厚く残存していると、接合層１５の実質的な熱伝導率が低下する。一方、接合に寄与するのは反応金属層１１におけるチタンと銅板２０の銅、基板１０中の窒素が反応して合金化した部分だけであるため、このように合金化した部分が形成される限りにおいて、反応金属層１１は薄いことが好ましく、ホットプレス工程後において反応金属層１１中のチタンがそのままの状態で残存した部分が少ないことが好ましい。このため、図７（ｃ）における反応金属層１１の厚さは、１μｍ以下とすることが好ましい。この厚さが１μｍを超える場合には、回路基板の熱伝導率が低くなる。また、製造の際のスループットを向上させるためにも、スパッタリング法によって成膜される反応金属層１１、酸化防止層１２は薄いことが好ましい。一方、反応金属層１１の厚さをスパッタリング法による成膜で制御可能な厚さの下限（例えば０．０１μｍ程度）と設定した場合においても、強固な接合を得ることができる。また、反応金属層１１の厚さが０．０１μｍ未満である場合には、膜厚の制御が困難であるために、有効な膜厚が均一に得られないために十分な接合強度を得ることが困難となる場合がある。ただし、ロウ材を塗布によって形成する場合と比べて、上記のように反応金属層１１等をスパッタリング法によって成膜する場合には、これらを十分に薄くすることができる。このため、反応金属層１１の厚さは０．０１～１μｍの範囲とすることが好ましい。

[0075] また、ホットプレス工程を行う際には、銅板２０と基板１０の熱膨張差が大きくなるため、銅板２０と基板１０の間には大きな剪断歪みが発生する。この剪断歪を接合界面（接合層１５）のみが受け持つことは、接合層１５が薄い場合には困難であり、接合層１５による高い接合強度を得ることが困難であるが、ホットプレス工程における圧力や温度を調整することにより、銅板２０の収縮、膨張を拘束することができるため、この剪断歪を低減するこ

とができる。すなわち、上記の製造方法においては、ホットプレス工程における圧力、温度の設定が特に重要である。この際、図７（ｅ）で用いられるスペーサ１１０の熱膨張係数を、基板１０の熱膨張係数と近づけることで、特にこの剪断歪を低減することができる。このようなスペーサ１１０の材料として、ＣＩＰ材カーボン板を用いることが特に好ましい。

[0076] 上記のとおり工程１～３を経て、本発明の回路基板用積層体を製造することができる。得られた回路基板用積層体は個片化する前に銅板をパターニングすることで効率的に回路基板を製造することが可能となる。

パターニングについては公知の手法を用いることが可能であり、銅板の表面にレジストでパターンを描画した後、塩化第二鉄溶液を用いて銅をエッチングしたのち、接合層をエッチングする。なお接合層は反応性金属の窒化物を含んでいるため、通常、反応性金属のみではフッ硝酸でエッチングすることが可能であるが、本接合層では、フッ化アンモニウム－過酸化水素系エッチング液やアンモニアと過酸化水素の混合溶液など、反応性金属の窒化物に適したエッチング液でエッチングする必要がある。

また回路基板用積層体を個片化する場合には、ダイシング、レーザースクライバーなど、一般的な個片化技術を用いることが可能である。

実施例

[0077] 以下、本発明をさらに具体的に説明するため実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、各測定は以下のとおり行った。

[0078] （１）ボイド率Ｘ

実施例及び比較例で作製した回路基板用積層体をダイシング装置により切断した後、断面を研磨した。ＳＥＭ（日本電子（株）製　電子プローブマイクロアナライザ　ＪＸＡ－８２３０）により断面を観察し、接合界面の測定長さL_Iに対し接合界面から銅板側に２０μｍの領域において確認される直径１μｍ以上のボイドの総長さL_Bの割合を求めてボイド率Ｘを算出した。なお、ボイドの総長さは基板と平行にボイドの投影長さを計測し積算したもので

ある。

[0079] （２）銀の濃度

上記ボイド率Ｘの測定において作製した回路基板用積層体の断面について、銅板と接合層との界面部分の銀の濃度と、界面から銅板の厚み方向に２０μｍ離れた部分の銀の濃度とをそれぞれ５箇所測定して、平均値を求めた。該平均値を、銅板と接合層との界面から、銅板の厚み方向に２０μｍの帯域における銀の濃度として表に示した。

なお、各実施例及び比較例の回路基板用積層体は、基板の両面に接合層を形成させているため、窒化ケイ素焼結基板と接合層との界面から、該接合層方向に２０μｍの帯域は２つ存在するが、該２つの帯域の銀の濃度は同じであった。

銀の濃度の測定は、ＥＰＭＡ（日本電子（株）製　電子プローブマイクロアナライザ　ＪＸＡ－８２３０）により行った。

[0080] （３）窒化ケイ素焼結基板のＲａおよびＳｐｃ

国際規格ＩＳＯ　２５１７８表面性状（面粗さ測定）で定められた値を用いた。即ち、ＲａおよびＳｐｃは、非接触３次元測定装置（キーエンス社製　商品名：ＶＲ－５０００）を用いて、窒化ケイ素焼結基板の１０００μｍ×１０００μｍの任意の範囲の評価エリアを測定して得られた値とした。具体的には、２ｃｍ×２ｃｍの任意の範囲のエリアを決め、その任意の範囲のエリア内の少なくとも２０か所における１０００μｍ×１０００μｍの評価エリアを測定し、得られた値の平均値として示した。

[0081] （４）窒化ケイ素粉末の結晶歪み

ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折（ＸＲＤ）により以下の手順で算定した。

２θが１５～８０°の範囲を０．０２°のステップでＸ線検出器を走査して得られたＸ線回折パターンより、β相の（１０１）、（１１０）、（２００）、（２０１）および（２１０）面の各々の積分幅を算出し、前記積分幅を下記の式２のＷｉｌｌｉａｍｓｏｎ－Ｈａｌｌ式に代入した。下記の式２に

おける「２ｓｉｎθ／λ」をＸ軸、「βｃｏｓθ／λ」をＹ軸としてプロットし、最小二乗法により得られた直線の傾きより結晶歪み（η）を算定した。

βｃｏｓθ／λ＝η×（２ｓｉｎθ／λ）＋（１／Ｄｃ）　（２）

（β：積分幅（ｒａｄ）、θ：ブラッグ角度（ｒａｄ）、η：結晶歪み、λ：Ｘ線波長、Ｄｃ：結晶径（ｎｍ））

[0082] ［実施例１］

シリコン粉末（半導体グレード、平均粒径５μｍ）と、希釈剤である窒化ケイ素粉末（平均粒径１．５μｍ）とを混合し、原料粉末（Ｓｉ：８０質量％、Si_3N_4：２０質量％）を得た。該原料粉末を反応容器に充填し、原料粉末層を形成させた。次いで、該反応容器を着火装置とガスの給排機構を有する耐圧性の密閉式反応器内に設置し、反応器内を減圧して脱気後、窒素ガスを供給して窒素置換した。その後、窒素ガスを除々に供給し、０．７ＭＰａまで上昇せしめた。所定の圧力に達した時点（着火時）での原料粉末の嵩密度は０．５ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0083] その後、反応容器内の原料粉末の端部に着火し、燃焼合成反応を行い、窒化ケイ素よりなる塊状生成物を得た。得られた塊状生成物を、お互いに擦り合わせることで解砕した後、振動ボールミルに適量を投入して６時間の微粉砕を行った。なお、上記粉砕は、重金属汚染防止対策として粉砕機の内部はウレタンライニングを施し、粉砕メディアには窒化ケイ素を主剤としたボールを使用した。また微粉砕開始直前に粉砕助剤としてエタノールを１質量％添加し、粉砕機を密閉状態として５．４×１０$^{-3}$の結晶歪みとなるまで微粉砕を行い、β化率９９％の窒化ケイ素粉末を得た。

[0084] 上記方法により得られた窒化ケイ素粉末１００質量部、酸素結合を含まない化合物$Y_2Si_4N_6C$粉末を２質量部、$MgSiN_2$粉末を５質量部、イットリア粉末を３質量部、バインダーを２２質量部の水を分散媒としたスラリー状の成形用組成物を得た後、上記成形用組成物をドクターブレード法によりシート成形を行い、グリーンシートを得た。上記グリーンシートを、離型

材として窒化ホウ素粉末を使用して焼成容器内に設置し、乾燥空気中５５０℃の温度で脱脂処理後、焼成炉に入れて、窒素雰囲気及び０．０２ＭＰａ・Ｇの圧力下において、１７８０℃で９時間焼成を行い、窒化ケイ素焼結基板を得た。得られた窒化ケイ素焼結基板は、平均粒径５００μｍのアルミナ砥粒を気流により０．３ＭＰａの圧力でブラスト処理することにより、表面の異物を除去して窒化ケイ素焼結基板を得た。

[0085] このようにして得られた基板サイズ１９０ｍｍ×１４０ｍｍ、厚み０．３２ｍｍ、表面粗さがＲａで０．４μｍ、Ｓｐｃ値が４．２（１／ｍｍ）の窒化ケイ素焼結基板の両面全体にスパッタにてＴｉを０．０５μｍの厚みで、Ａｇを０．５μｍの厚みでこの順に成膜し、Ｔｉ層及びＡｇ層を形成させた。その後、窒化ケイ素焼結基板と同サイズで厚さ０．３ｍｍの無酸素銅の板（銅板）を窒化ケイ素焼結基板の両面に積層したのち、ホットプレス機にセットし、０．００５Ｐａまで真空雰囲気にしたのち、１０ＭＰａの荷重を銅板および窒化ケイ素焼結基板に印加しながら８５０℃まで加熱した。このようにして、窒化ケイ素焼結基板と、該基板の両面に接合層を介して接合された銅板とを備える回路基板用積層体を作製した。各評価結果を表１に示した。

尚、得られた回路基板用積層体において、前記Ｔｉ層はＴｉの窒化物を含むＴｉの反応物の層として前記厚みで存在し、前記Ａｇ層は銅板に拡散して消失していることを確認した。

[0086] ［実施例２］

基板サイズおよび銅板サイズを１１０ｍｍ×１１０ｍｍとした他は実施例１と同様とし、回路基板用積層体を作製した。各評価結果を表１に示した。

尚、得られた回路基板用積層体において、前記Ｔｉ層はＴｉの窒化物を含むＴｉの反応物の層として前記厚みで存在し、前記Ａｇ層は銅板に拡散して消失していることを確認した。

[0087] ［実施例３］

無酸素銅の板（銅板）の厚さを０．８ｍｍとし、ホットプレス時の圧力を

１５ＭＰａとした他は実施例１と同様とし、回路基板用積層体を作製した。各評価結果を表１に示した。

尚、得られた回路基板用積層体において、前記Ｔｉ層はＴｉの窒化物を含むＴｉの反応物の層として前記厚みで存在し、前記Ａｇ層は銅板に拡散して消失していることを確認した。

[0088] ［比較例１］

Ｃｕ粉末１２重量％、Ａｇ粉末８８重量％、Ｔｉ粉末２重量％の粉末混合物に、全ペーストに占める割合でテレピネオール７重量％、アクリル樹脂３重量％を配合した後、三本ロールミルを用いて均一に混合し、ロウ材と活性金属の混合物ペーストを調製した。このペーストをサイズが１９０ｍｍ×１４０ｍｍ、厚み０．３２ｍｍ、表面粗さがＲａで０．４μｍ、Ｓｐｃ値が４．２（１／ｍｍ）の窒化ケイ素焼結基板上にスクリーン印刷により、全面且つ両面に塗布した。塗布後、ペーストを乾燥し、３２０℃の窒素雰囲気中で５分間脱脂を行った。さらに、窒化ケイ素焼結基板と同じサイズで厚さ０．３ｍｍの無酸素銅の板を両面に積層した後、０．１ｋＰａの荷重をかけながら０．００５Ｐａまで真空雰囲気にしたのち８５０℃まで加熱し、回路基板用積層体を作製した。各評価結果を表１に示した。

[0089] ［比較例２］

基板のサイズを１１０ｍｍ×１１０ｍｍとし、銅板サイズを１１０ｍｍ×１１０ｍｍとしたこと以外は比較例１と同様とし回路基板用積層体を作製した。各評価結果を表１に示した。

[0090] ［参考例１］

市販の窒化ケイ素板（サイズ　１１０ｍｍ×１１０ｍｍ、厚さ　０．３２ｍｍ、Ｒａ　０．８μｍ、Ｓｐｃ値が６．０（１／ｍｍ））を用い、銅板サイズを１１０ｍｍ×１１０ｍｍとしたこと以外は実施例１と同様とし、回路基板用積層体を作製した。各評価結果を表１に示した。

[0091]

[表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	参考例1
窒化ケイ素焼結基板	サイズ(縦mm×横mm)	190×140	110×110	190×140	190×140	110×110	110×110
	厚みt_1(mm)	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
	表面粗さ(Ra)(μm)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8
	Spc(1／mm)	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	6.0
銅板	サイズ(縦mm×横mm)	190×140	110×110	190×140	190×140	110×110	110×110
	厚みt_2(両面の和:mm)	0.6	0.6	1.6	0.6	0.6	0.6
面の中心から周縁までの最短長さ(mm)		70	55	70	70	55	55
t_2／t_1		1.9	1.9	5.0	1.9	1.9	1.9
接合界面(両面)の測定長さL_I(mm)		200	200	200	200	200	200
1μm以上のボイドの総長さL_B(mm)		0.960	0.046	0.062	5.976	3.240	4.493
ボイド率X(100×L_B／L_I)(%)		0.48	0.02	0.03	2.98	1.62	2.20
Agの平均濃度(wt%)		1.9	1.6	1.8	75	68	1.8

[0092] 各実施例に示す回路基板用積層体は、サイズが大きいにも関わらずボイド率Xが極めて低いものであった。ボイド率Xが低いため、放熱性が高く、さらにはエッチングの際に残存するエッチング液が少なくなり、製品としての信頼性が向上することが分った。

符号の説明

[0093] １０ 金属窒化物焼結基板

１１ 反応金属層

１２ 酸化防止層

１５ 接合層

２０ 銅板

３０ 回路基板用積層体

１００ 基台

１１０ スペーサ

請求の範囲

[請求項1] 金属窒化物焼結基板と銅板との積層体であって、前記積層体は面の中心から周縁までの最短長さが５０ｍｍ以上の大きさを有し、前記積層体を積層方向に切断した切断面において測定される、前記金属窒化物焼結基板と銅板との接合界面の測定長さL_Iに対する、該接合界面近傍において確認される直径１μｍ以上のボイドの総長さL_Bの割合であるボイド率Ｘが、０．５０％以下であることを特徴とする回路基板用積層体。

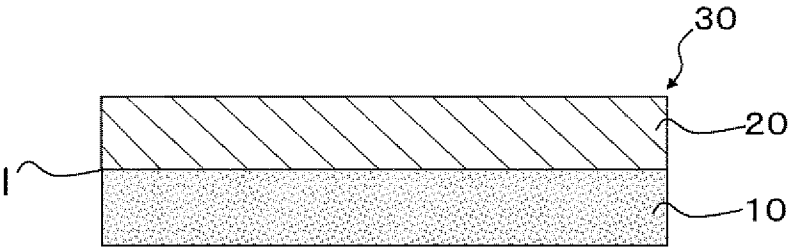
[請求項2] 前記金属窒化物焼結基板の厚み（t_1）が０．２～１．０ｍｍであり、前記金属窒化物焼結基板の厚み（t_1）に対する前記銅板の厚み（t_2）の比（t_2/t_1）が０．５～８である請求項１に記載の回路基板用積層体。

[請求項3] 前記金属窒化物焼結基板が、窒化ケイ素焼結基板である請求項１又は２に記載の回路基板用積層体。

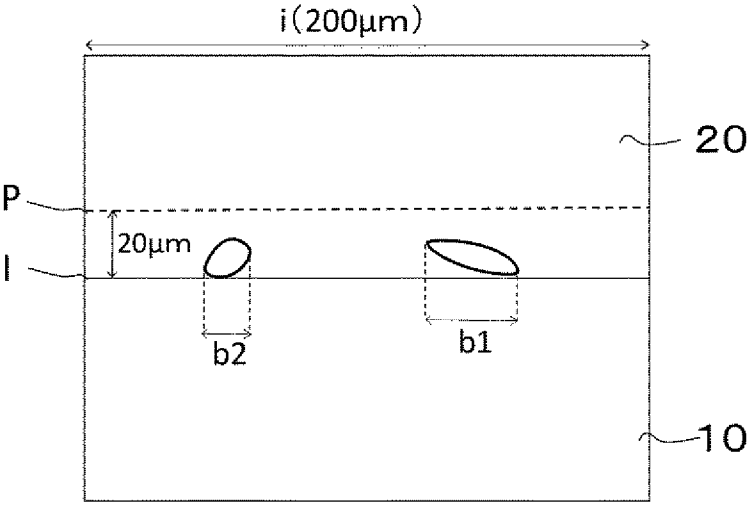
[請求項4] 前記金属窒化物焼結基板と銅板との積層体が、厚み０．０１～１μｍの反応性金属の窒化物を含む接合層を介して接合されてなる請求項１～３のいずれか一項に記載の回路基板用積層体。

[請求項5] 前記銅板と接合層との界面から、銅板の厚み方向に２０μｍの帯域における銀の濃度が３質量％以下である請求項４記載の回路基板用積層体。

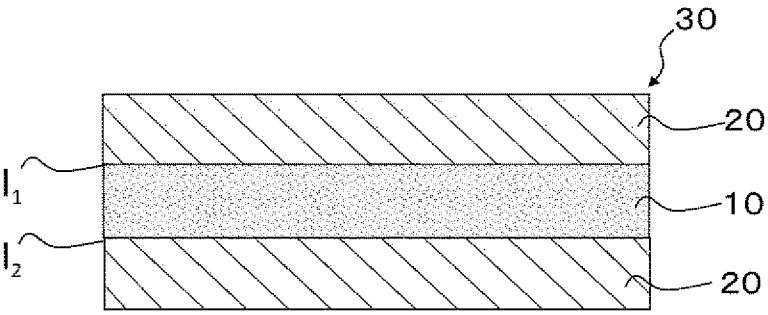
[図1]


30
20
I
10

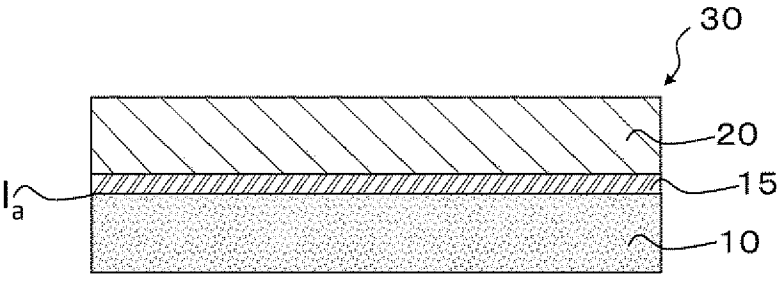
[図2]


i(200μm)
20
P
20μm
I
b2
b1
10

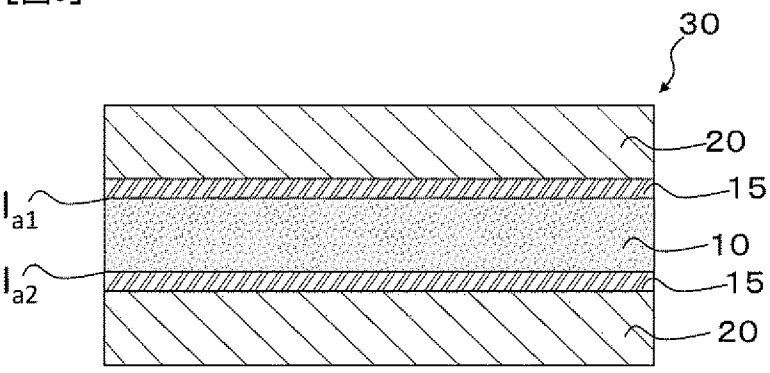
[図3]


30
20
I1
10
I2
20

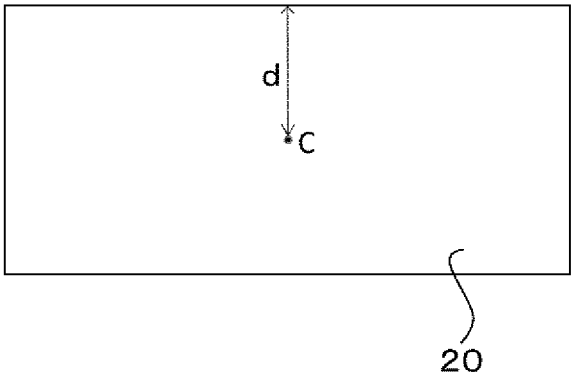
[図4]


30
20
15
Ia
10

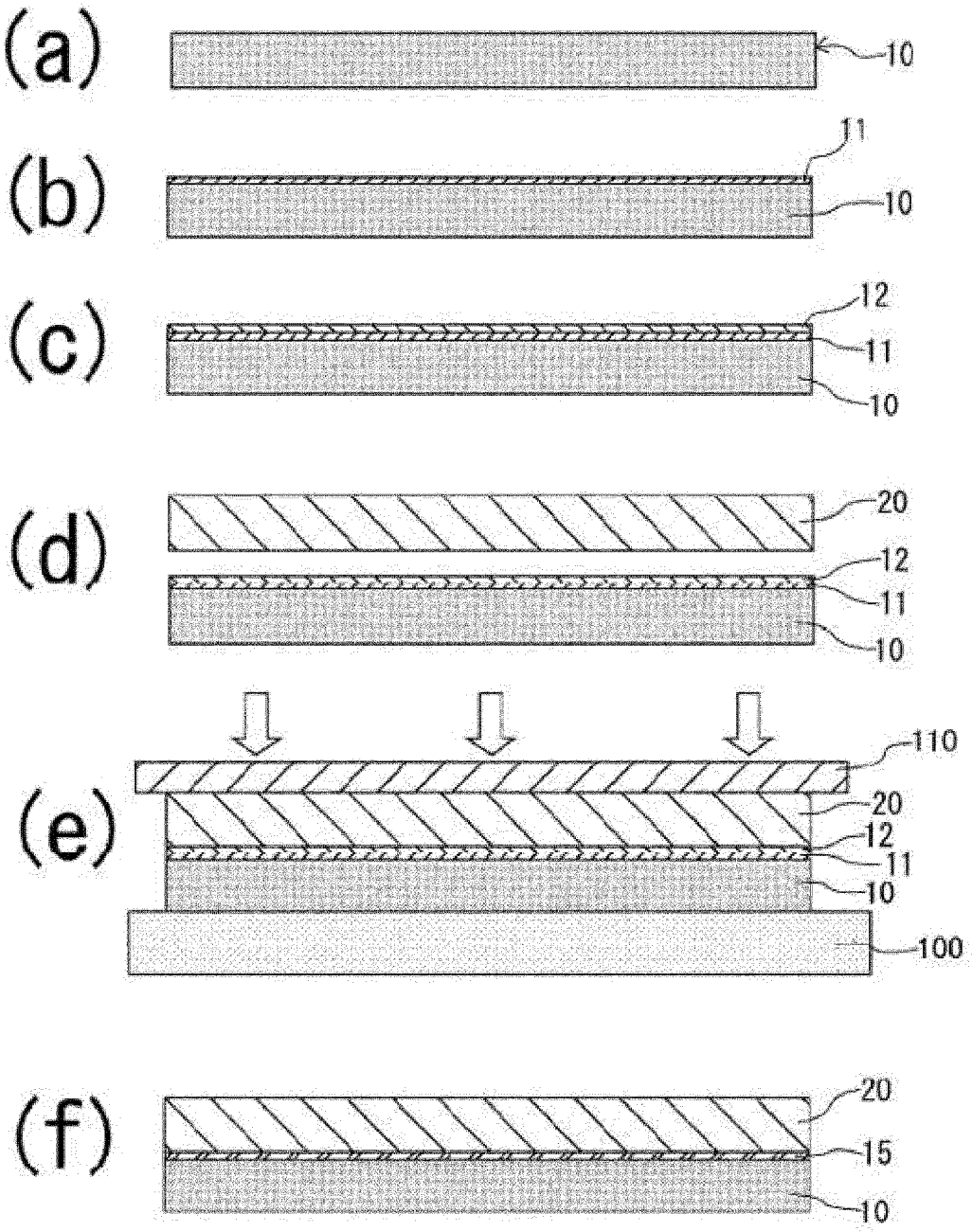
[図5]


30
20
15
Ia1
10
Ia2
15
20

[図6]


d
C
20

[図7]


(a)
10
(b)
11
10
(c)
12
11
10
(d)
20
12
11
10
(e)
110
20
12
11
10
100
(f)
20
15
10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/028505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 37/02(2006.01)i; ***H05K 3/38***(2006.01)i
FI: H05K3/38 D; C04B37/02 B

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)

C04B37/02; H05K3/38

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
Y	WO 2013/146789 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 03 October 2013 (2013-10-03) paragraphs [0007], [0050], [0056]-[0058], [0081]-[0082], tables 4-1, 4-2	1-5
Y	JP 2005-252087 A (HITACHI METALS, LTD.) 15 September 2005 (2005-09-15) paragraph [0045]	1-5
Y	JP 60-177635 A (TOSHIBA KK) 11 September 1985 (1985-09-11) page 2, lower left column, lines 2-11, page 4, upper right column, lines 5-15	4-5

☐ 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
06 October 2021	**19 October 2021**
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/JP2021/028505

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2013/146789 A1	03 October 2013	(Family: none)	
JP 2005-252087 A	15 September 2005	(Family: none)	
JP 60-177635 A	11 September 1985	US 4611745 A column 3, lines 3-14, column 6, line 51 to column 6, line 17 EP 153618 A2	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/028505

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 37/02(2006.01)i; H05K 3/38(2006.01)i
FI: H05K3/38 D; C04B37/02 B

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））

C04B37/02; H05K3/38

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
Y	WO 2013/146789 A1 (日立金属株式会社) 03.10.2013 (2013-10-03) 段落[0007], [0050], [0056]-[0058], [0081]-[0082], 表4-1, 4-2	1-5
Y	JP 2005-252087 A (日立金属株式会社) 15.09.2005 (2005-09-15) 段落[0045]	1-5
Y	JP 60-177635 A (株式会社東芝) 11.09.1985 (1985-09-11) 第2ページ左下欄第2行-第11行, 第4ページ右上欄第5行-第15行	4-5

☐ 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
06.10.2021	19.10.2021

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）
鹿野　博司 5D 8392
電話番号 03-3581-1101 内線 3551

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/JP2021/028505

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2013/146789 A1	03.10.2013	（ファミリーなし）	
JP 2005-252087 A	15.09.2005	（ファミリーなし）	
JP 60-177635 A	11.09.1985	US 4611745 A 第3欄第3行-第14行，第6欄第51行-第6欄第17行 EP 153618 A2	