

(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
2021年6月3日(03.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/106904 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 23/373 (2006.01) *C01B 32/194* (2017.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C04B 37/00* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) *C04B 37/02* (2006.01)
C01B 32/182 (2017.01) *H01L 23/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/043747

(22) 国際出願日: 2020年11月25日(25.11.2020)

(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 2019-212090 2019年11月25日(25.11.2019) JP
特願 2020-190318 2020年11月16日(16.11.2020) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大橋 東洋 (OHASHI Toyo); 〒3308508 埼玉県さいたま市大宮区北袋町一丁目600番地 三菱マテリアル株式会社中央研究所内 Saitama (JP).

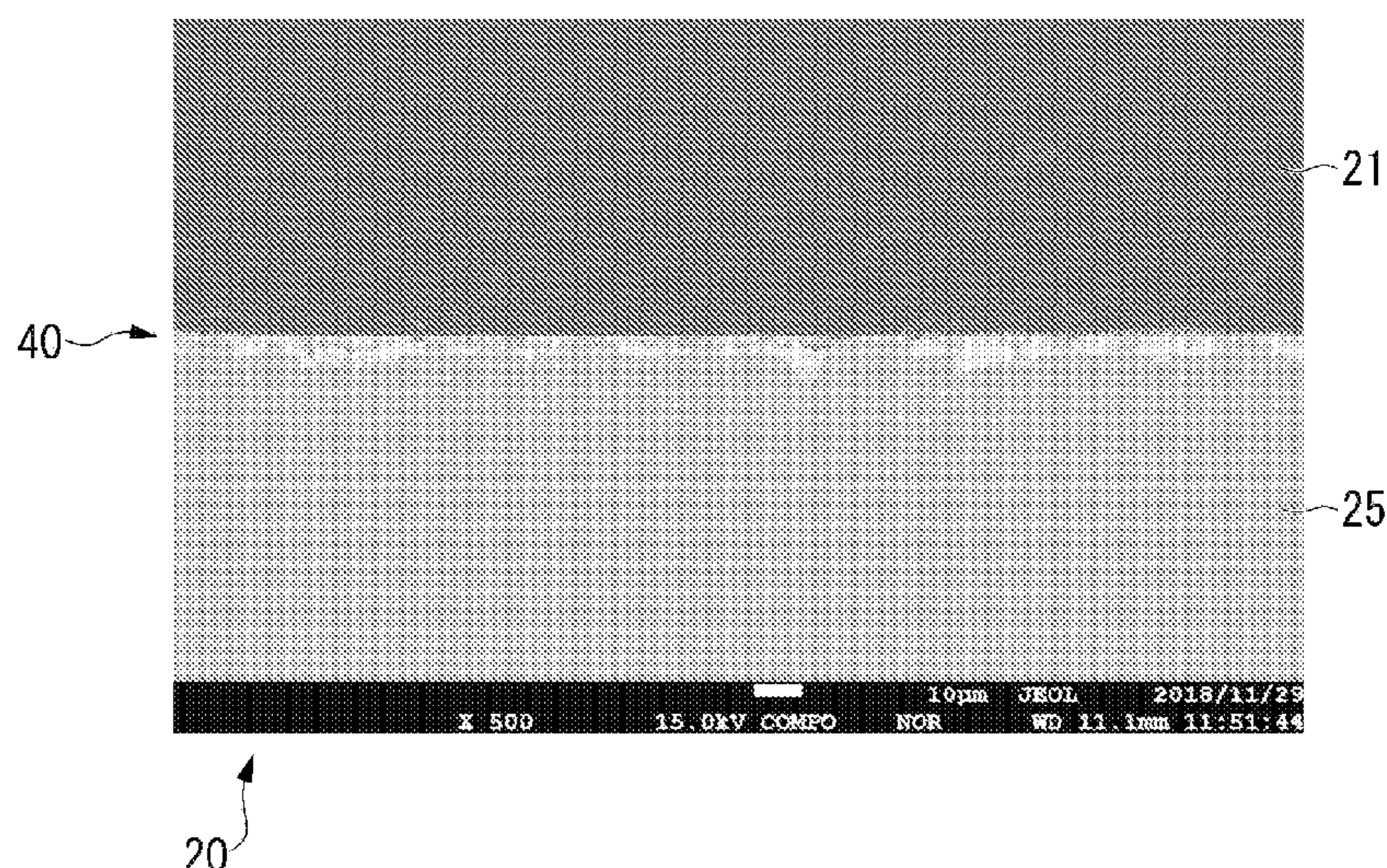
(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(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,

(54) Title: GRAPHENE BONDED BODY

(54) 発明の名称: グラフェン接合体

[図3]



(57) Abstract: This graphene bonded body (20) has a structure wherein a graphene-containing carbonaceous member (21) containing a graphene assembly and a member (25) to be bonded are bonded with each other; and at a bonding interface (40) between the graphene-containing carbonaceous member (21) and the member (25) to be bonded, an active metal compound layer (41) containing an active metal oxide and one or two active metal carbides is formed at the bonding surface of the graphene-containing carbonaceous member (21), while an Sn-enriched layer (42) having an Sn concentration of 1

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, 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 :
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

mass% or more is formed on the graphene-containing carbonaceous member (21) side.

(57) 要約 : このグラフェン接合体 (20) は、グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材 (21) と被接合部材 (25) とが接合された構造を有し、グラフェン含有炭素質部材 (21) と被接合部材 (25) との接合界面 (40) においては、グラフェン含有炭素質部材 (21) の接合面に、活性金属酸化物及び活性金属炭化物の1種又は2種を含む活性金属化合物層 (41) が形成されるとともに、グラフェン含有炭素質部材 (21) 側に、Sn濃度が1mass%以上であるSn濃化層 (42) が形成されている。

明 細 書

発明の名称： グラフェン接合体

技術分野

[0001] この発明は、グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材と被接合部材とが接合された構造のグラフェン接合体に関する。

本願は、２０１９年１１月２５日に、日本に出願された特願２０１９－２１２０９０号、及び、２０２０年１１月１６日に、日本に出願された特願２０２０－１９０３１８号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材は、熱伝導性に優れていることから、放熱部材及び熱伝導部材を構成する部材として特に適している。

例えば、上述のグラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材の表面にセラミックス等からなる絶縁層を形成することにより、絶縁基板として使用することが可能となる。

[0003] グラフェン含有炭素質部材の表面に金属層を形成することにより、熱伝導板として使用することが可能となる。この熱伝導板は、例えば、パワーモジュール及びＬＥＤモジュール等のように、発熱体（パワー半導体素子及びＬＥＤ素子）を搭載する各種装置において、これらの発熱体（素子、及び、素子を搭載した基板等）とヒートシンクとの間に配設される。

[0004] 例えば特許文献１には、第１方向に沿ってグラフェンシートが積層された構造体と、第１方向と交差する第２方向における上記構造体の端面に接合される中間部材（金属又はセラミックス）と、を有し、この中間部材（金属又はセラミックス）が、少なくともチタンを含むインサート材を介して、上記端面に加圧接合された異方性熱伝導素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-238733号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述の絶縁基板においては、使用環境下において冷熱サイクルが負荷されることがある。特に、最近では、エンジンルーム等の過酷な環境下で使用されることがあり、温度差が大きな厳しい条件の冷熱サイクルが負荷されることがある。

上述の特許文献1においては、金属又はセラミックスからなる中間部材とグラフェンの構造体を、チタンを含むインサート材を介して接合しているが、接合条件によっては、金属又はセラミックスからなる中間部材とグラフェンの構造体とを強固に接合することができず、厳しい条件の冷熱サイクルが負荷された際に剥離が生じるおそれがあった。

[0007] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、被接合材とグラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材とが強固に接合されており、冷熱サイクル負荷時においても剥離が生じることがなく、冷熱サイクル信頼性に優れたグラフェン接合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

[0008] このような課題を解決して、前記目的を達成するために、本発明の一態様に係るグラフェン接合体は、グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材と被接合部材とが接合された構造のグラフェン接合体であって、前記グラフェン含有炭素質部材と前記被接合部材との接合界面においては、前記グラフェン含有炭素質部材の接合面に、活性金属化合物層が形成されるとともに、前記グラフェン含有炭素質部材側に、Sn濃度が1mass%以上とされたSn濃化層が形成されており、前記活性金属化合物層の厚さが0.05 μ m以上3 μ m以下の範囲内とされていることを特徴としている。

[0009] この構成のグラフェン接合体においては、前記グラフェン含有炭素質部材

と前記被接合部材との接合界面において、前記グラフェン含有炭素質部材の接合面に、活性金属酸化物及び活性金属炭化物の1種又は2種を含む活性金属化合物層が形成されているので、活性金属によってグラフェン含有炭素質部材の接合面が十分に反応しており、グラフェン含有炭素質部材と被接合部材とを強固に接合することができる。

そして、前記グラフェン含有炭素質部材と前記被接合部材との接合界面において、前記グラフェン含有炭素質部材側に、 S_n 濃度が1 mass %以上とされた S_n 濃化層が形成されているので、冷熱サイクル負荷時に前記グラフェン含有炭素質部材と前記被接合部材とが剥離することを抑制でき、冷熱サイクル信頼性を向上させることができる。

また、 S_n を含む接合材を用いるので、比較的低温条件で、前記グラフェン含有炭素質部材と前記被接合部材とを強固に接合することが可能となる。

前記活性金属化合物層の厚さが $0.05\ \mu\text{m}$ 以上とされているので、前記グラフェン含有炭素質部材と前記被接合部材とをさらに強固に接合することが可能となる。一方、前記活性金属化合物層の厚さが $3\ \mu\text{m}$ 以下に制限されているので、冷熱サイクル負荷時に活性金属化合物層におけるクラックの発生を抑制することができる。

[0010] 本発明の一態様に係るグラフェン接合体においては、前記 S_n 濃化層の厚さが $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、前記 S_n 濃化層の厚さが $0.2\ \mu\text{m}$ 以上とされているので、冷熱サイクル信頼性をさらに向上させることができる。一方、前記 S_n 濃化層の厚さが $10\ \mu\text{m}$ 以下に制限されているので、冷熱サイクル負荷時に S_n 濃化層におけるクラックの発生を抑制することができる。

[0011] 本発明の一態様に係るグラフェン接合体においては、前記グラフェン含有炭素質部材は、単層又は多層のグラフェンが堆積してなるグラフェン集合体と扁平形状の黒鉛粒子とを含み、扁平形状の前記黒鉛粒子が、そのベーサル面が折り重なるように前記グラフェン集合体をバインダーとして積層され、扁平形状の前記黒鉛粒子のベーサル面が一方向に向けて配向した構造とされ

ていることが好ましい。

この場合、グラフェン含有炭素質部材における熱伝導特性をさらに向上させることが可能となる。

[0012] 本発明の一態様に係るグラフェン接合体においては、前記被接合部材がセラミックスからなるセラミックス部材であってもよい。

この場合、被接合部材が絶縁性に優れたセラミックスで構成されているので、絶縁基板として使用することが可能となる。

[0013] 本発明の一態様に係るグラフェン接合体においては、前記被接合部材が金属からなる金属部材であってもよい。

この場合、被接合部材が熱伝導性に優れた金属で構成されているので、熱伝導板として使用することが可能となる。

発明の効果

[0014] 本発明の上記態様によれば、被接合材とグラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材とが強固に接合されており、冷熱サイクル負荷時においても剥離が生じることがなく、冷熱サイクル信頼性に優れたグラフェン接合体を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の第一の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）を用いたパワーモジュールの概略説明図である。

[図2]本発明の第一の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）の概略説明図である。

[図3]本発明の第一の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）のグラフェン含有炭素質部材と金属部材の接合界面の観察結果である。

[図4A]本発明の第一の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）のグラフェン含有炭素質部材と金属部材の接合界面の元素マッピング図である。

[図4B]本発明の第一の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）のグラフェン含有炭素質部材と金属部材の接合界面の元素マッピング図である。

[図4C]本発明の第一の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）のグラ

フェン含有炭素質部材と金属部材の接合界面の元素マッピング図である。

[図4D]本発明の第一の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）のグラフェン含有炭素質部材と金属部材の接合界面の元素マッピング図である。

[図5]本発明の第一の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図6]本発明の第二の実施形態であるグラフェン接合体（絶縁基板）の概略説明図である。

[図7]本発明の第二の実施形態であるグラフェン接合体（絶縁基板）のグラフェン含有炭素質部材とセラミックス部材の接合界面の観察結果である。

[図8]本発明の第二の実施形態であるグラフェン接合体（絶縁基板）の製造方法の一例を示すフロー図である。

[図9]本発明の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）を用いた他のパワーモジュールの概略説明図である。

[図10]本発明の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）を用いた他のパワーモジュールの概略説明図である。

[図11]本発明の実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板）を用いた他のパワーモジュールの概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の実施形態について添付した図面を参照して説明する。以下に示す各実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために、便宜上、要部となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。

[0017] <第一の実施形態>

図1から図5を参照して本発明の第一の実施形態であるグラフェン接合体について説明する。

本実施形態におけるグラフェン接合体は、グラフェン集合体を含有するグ

ラフェン含有炭素質部材に、被接合部材として金属板を接合した構造の熱伝導板 20 とされている。

[0018] まず、本実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板 20）を用いたパワーモジュールについて説明する。

図 1 に示すパワーモジュール 1 は、絶縁回路基板 10 と、この絶縁回路基板 10 の一方の面側（図 1 において上側）にはんだ層 2 を介して接合された半導体素子 3 と、絶縁回路基板 10 の他方の面側（図 1 において下側）に配設された熱伝導板 20 と、この熱伝導板 20 の他方の面側に配設されたヒートシンク 31 とを備えている。

[0019] 絶縁回路基板 10 は、絶縁層 11 と、この絶縁層 11 の一方の面（図 1 において上面）に配設された回路層 12 と、絶縁層 11 の他方の面（図 1 において下面）に配設された金属層 13 とを備えている。

絶縁層 11 は、回路層 12 と金属層 13 との間の電氣的接続を防止するものであって、本実施形態では、絶縁性の高い窒化アルミニウム（ AlN ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）等のセラミックスで構成されている。絶縁層 11 の厚さは、0.2～1.5 mm の範囲内に設定されており、本実施形態では、0.635 mm に設定されている。

[0020] 回路層 12 は、絶縁層 11 の一方の面に、導電性に優れた金属板が接合されることによって形成されている。本実施形態では、回路層 12 を構成する金属板として、銅又は銅合金からなる銅板、具体的には無酸素銅の圧延板が用いられている。この回路層 12 には、回路パターンが形成されており、その一方の面（図 1 において上面）が、半導体素子 3 が搭載される搭載面とされている。

回路層 12 となる金属板（銅板）の厚さは 0.1 mm 以上 1.0 mm 以下の範囲内に設定されており、本実施形態では、0.6 mm に設定されている。

回路層 12 となる金属板（銅板）と絶縁層 11 との接合方法は、特に制限はなく、活性金属ろう材等を用いて接合することができる。

[0021] 金属層 1 3 は、絶縁層 1 1 の他方の面に、熱伝導性に優れた金属板が接合されることにより形成されている。本実施形態においては、金属層 1 3 を構成する金属板として、銅又は銅合金からなる銅板、具体的には無酸素銅の圧延板が用いられている。

金属層 1 3 となる金属板（銅板）の厚さは 0. 1 mm 以上 1. 0 mm 以下の範囲内に設定されており、本実施形態では、0. 6 mm に設定されている。

金属層 1 3 となる金属板（銅板）と絶縁層 1 1 との接合方法は、特に制限はなく、活性金属ろう材等を用いて接合することができる。

[0022] ヒートシンク 3 1 は、前述の絶縁回路基板 1 0 を冷却するためのものであり、冷却媒体（例えば冷却水）を流通するための流路 3 2 が複数設けられた構造をなしている。

このヒートシンク 3 1 は、熱伝導性が良好な材質、例えばアルミニウム又はアルミニウム合金、銅又は銅合金で構成されていることが好ましく、本実施形態においては、無酸素銅で構成されている。

[0023] 半導体素子 3 は、例えば S i や S i C 等の半導体材料で構成されている。この半導体素子 3 は、例えば S n - A g 系、S n - I n 系、若しくは S n - A g - C u 系のはんだ材からなるはんだ層 2 を介して回路層 1 2 上に搭載されている。

[0024] 絶縁回路基板 1 0 とヒートシンク 3 1 との間に、本実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板 2 0）が介在している。

後述するように、熱伝導板 2 0 の両主面の最表層は、無酸素銅で構成されており、銅からなる絶縁回路基板 1 0 の金属層 1 3 及び銅からなるヒートシンク 3 1 とは、例えば S n - A g 系、S n - I n 系、若しくは S n - A g - C u 系のはんだ材を介して接合されている。

[0025] 本実施形態である熱伝導板 2 0 は、図 2 に示すように、グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材からなる炭素板 2 1 と、この炭素板 2 1 の両主面に接合された金属部材層 2 5 と、を備えている。

[0026] 炭素板 2 1 を構成するグラフェン含有炭素質部材は、単層又は多層のグラフェンが堆積してなるグラフェン集合体と扁平形状の黒鉛粒子とを含み、扁平形状の黒鉛粒子が、そのベーサル面が折り重なるように、グラフェン集合体をバインダーとして積層された構造とされていることが好ましい。

[0027] 扁平形状の黒鉛粒子は、炭素六角網面が現れるベーサル面と、炭素六角網面の端部が現れるエッジ面と、を有する。この扁平形状の黒鉛粒子としては、鱗片状黒鉛、鱗状黒鉛、土状黒鉛、薄片状黒鉛、キッシュグラファイト、熱分解黒鉛、高配向熱分解黒鉛等を用いることができる。

黒鉛粒子のベーサル面から見た平均粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $800\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることがさらに好ましい。黒鉛粒子の平均粒径を上述の範囲内とすることで、熱伝導性が向上する。

黒鉛粒子の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることがさらに好ましい。黒鉛粒子の厚さを上述の範囲内とすることで、黒鉛粒子の配向性が適度に調整される。

黒鉛粒子の厚みは、ベーサル面から見た粒径の $1/1000\sim 1/2$ の範囲内であることが好ましい。黒鉛粒子の厚みを上記の範囲内とすることで、優れた熱伝導性と黒鉛粒子の配向性が適度に調整される。

[0028] グラフェン集合体は、単層又は多層のグラフェンが堆積したものであり、多層のグラフェンの積層数は、例えば 100 層以下、好ましくは 50 層以下とされている。このグラフェン集合体は、例えば、単層又は多層のグラフェンが低級アルコールや水を含む溶媒に分散されたグラフェン分散液を、ろ紙上に滴下し、溶媒を分離しながら堆積させることによって製造することが可能である。

グラフェン集合体の平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましい。グラフェン集合体の平均粒径を上述の範囲内とすることで、熱伝導性が向上する。

グラフェン集合体の厚さは、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 未満の範囲内であることが好ましい。グラフェン集合体の厚さを上述の範囲内とすることで、炭素質部材の強度が確保される。

炭素板21の厚さとしては、 0.3mm 以上 3mm の範囲内であることが好ましい。

[0029] 金属部材層25は、炭素板21の主面に、金属板が接合されることによって形成されている。

金属部材層25を構成する金属板は、熱伝導性に優れた金属で構成されていることが好ましく、本実施形態の金属板は、銅又は銅合金で構成されており、さらに具体的には、無酸素銅の圧延板とされている。

この金属部材層25の厚さ（金属板の厚さ）は $50\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。一方、金属部材層25の厚さ（金属板の厚さ）は $5000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3000\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0030] 図3に、グラフェン含有炭素質部材からなる炭素板21と金属部材層25との接合界面の観察写真を、図4に、グラフェン含有炭素質部材からなる炭素板21と金属部材層25との接合界面の元素マッピング図を示す。

図3において、上方の黒色部が炭素板21（グラフェン含有炭素質部材）であり、その下方に位置する灰色部が金属部材層25（被接合部材）である。

[0031] 図3及び図4A～図4Dに示すように、グラフェン含有炭素質部材からなる炭素板21と金属部材層25との接合界面40においては、炭素板21の接合面に、活性金属酸化物及び活性金属炭化物の1種又は2種を含む活性金属化合物層41が形成されている。図4Aにおいて、活性金属（Ti）が存在している領域が活性金属化合物層41である。

接合界面40のうち炭素板21側に、Sn濃度が $1\text{mass}\%$ 以上とされたSn濃化層42が形成されている。図4Bにおいて、Snが濃化している領域がSn濃化層42である。

接合界面40のうち金属部材層25側には、AgとCuを含有する合金層

4 3 が形成されている。図 4 C, 図 4 D において、A g と C u が共存している領域が合金層 4 3 である。

[0032] 活性金属化合物層 4 1 は、接合時において炭素板 2 1 と金属板の間に介在される接合材に含まれる活性金属が酸素及び炭素と反応することで形成される。

活性金属化合物層 4 1 を構成する活性金属としては、例えば、T i, Z r, H f、N b から選択される 1 種又は 2 種以上を用いることができる。本実施形態では、活性金属は T i とされており、活性金属化合物層 4 1 は、チタン酸化物 (T i - O) 及びチタン炭化物 (T i - C) の 1 種又は 2 種を含むものとされている。

[0033] 活性金属化合物層 4 1 の厚さ t 1 が 0. 0 5 μ m 以上であれば、接合材と炭素板 2 1 との反応が促進されており、炭素板 2 1 の接合強度が十分に確保される。一方、活性金属化合物層 4 1 の厚さ t 1 が 3 μ m 以下であれば、冷熱サイクル負荷時に活性金属化合物層 4 1 におけるクラックの発生を抑制することができる。

よって、本実施形態においては、活性金属化合物層 4 1 の厚さ t 1 は、0. 0 5 μ m 以上 3 μ m 以下の範囲内とされている。

活性金属化合物層 4 1 の厚さ t 1 は 0. 1 μ m 以上であることがさらに好ましく 0. 2 μ m 以上であることがより好ましい。一方、活性金属化合物層 4 1 の厚さ t 1 は 2 μ m 以下であることがさらに好ましく、1. 8 μ m 以下であることがより好ましい。

[0034] S n 濃化層 4 2 は、接合時において炭素板 2 1 と金属板の間に介在される接合材に含まれる S n が炭素板 2 1 側に偏析することで形成される。

S n 濃化層 4 2 は、グラフェン／セラミックス接合体の接合界面付近の断面観察試料を採取し、E P M A (例えば、日本電子株式会社製 J X A - 8 5 3 0 F、加速電圧：1 5 k V、スポット径：1 μ m 以下) を用いて E P M A マッピングを取得することで特定することができる。

[0035] S n 濃化層 4 2 の厚さ t 2 が 0. 2 μ m 以上であれば、冷熱サイクル信頼

性を確実に向上させることができる。一方、 S_n 濃化層42の厚さ t_2 が $10\mu m$ 以下に制限されている場合には、冷熱サイクル負荷時に S_n 濃化層42におけるクラックの発生を抑制することが可能となる。

よって、本実施形態においては、 S_n 濃化層42の厚さ t_2 は、 $0.2\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下の範囲内とされていることが好ましい。

S_n 濃化層42の厚さ t_2 は $0.5\mu m$ 以上であることがさらに好ましく、 $0.7\mu m$ 以上であることがより好ましい。一方、 S_n 濃化層42の厚さ t_2 は $5\mu m$ 以下であることがさらに好ましく、 $3\mu m$ 以下であることがより好ましい。

[0036] 合金層43は、接合時において炭素板21と金属板の間に介在される接合材に含まれる Ag 、 Cu が反応することで形成される。本実施形態では、金属部材層25（金属板）が無酸素銅で構成されているので、金属部材層25（金属板）側に接合材の Ag が拡散することで合金層43が形成される。このため、この合金層43及び金属部材層25においては、 Ag の濃度勾配が存在する。 Ag が金属部材層25側に十分に拡散して金属部材層25内で固溶する場合には、合金層43が形成されないこともある。

[0037] 合金層43の厚さ t_3 が $1\mu m$ 以上であれば、接合材の反応が十分に促進されており、炭素板21と金属部材層25との接合強度が十分に確保される。一方、合金層43の厚さ t_3 が $20\mu m$ 以下であれば、冷熱サイクル負荷時に合金層43におけるクラックの発生を抑制することができる。

よって、本実施形態においては、合金層43の厚さ t_3 は、 $1\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下の範囲内とされていることが好ましい。

合金層43の厚さ t_3 は $2\mu m$ 以上であることがさらに好ましく、 $3\mu m$ 以上であることがより好ましい。一方、合金層43の厚さ t_3 は $10\mu m$ 以下であることがさらに好ましく、 $8\mu m$ 以下であることがより好ましい。

[0038] 次に、本実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板20）の製造方法について、図5に示すフロー図を参照して説明する。

[0039] （炭素板形成工程S01）

まず、上述した扁平形状の黒鉛粒子とグラフェン集合体とを所定の配合比となるように秤量し、これをボールミル等の既存の混合装置によって混合する。

得られた混合物を、所定の形状の金型に充填して加圧することにより成形体を得る。加圧時に加熱を実施してもよい。

そして、得られた成形体に対して切り出し加工を行い、炭素板 2 1 を得る。

[0040] 成形時の圧力は、20MPa以上1000MPa以下の範囲内とすることが好ましく、100MPa以上300MPa以下の範囲内とすることがさらに好ましい。

成形時の温度は、50℃以上300℃以下の範囲内とすることが好ましい。

加圧時間は、0.5分以上10分以下の範囲内とすることが好ましい。

[0041] (金属板積層工程 S 0 2)

次に、炭素板 2 1 の両主面に、接合材を介して、金属部材層 2 5 となる金属板を積層する。

接合材としては、AgとCuとSnと活性金属（本実施形態ではTi）を含有するものを使用する。接合材は、ペースト状であってもよいし、箔であってもよい。また、例えばCu-Ag-Sn合金と活性金属とを積層したものであってもよい。

本実施形態では、接合材として、Cuを18mass%以上34mass%以下の範囲、Snを3mass%以上10mass%以下の範囲、Tiを0.3mass%以上7mass%以下の範囲で含み、残部がAg及び不可避不純物とされた組成のものをを用いている。

[0042] (金属板接合工程 S 0 3)

次に、接合材を介して積層した金属板及び炭素板 2 1 を、積層方向に加圧するとともに加熱した後、冷却することにより、金属板と炭素板 2 1 とを接合し、金属部材層 2 5 を形成する。

加熱温度は740℃以上900℃以下の範囲内とすることが好ましい。加熱温度での保持時間は20分以上180分以下の範囲内とすることが好ましい。加圧圧力は0.1MPa以上3.5MPa以下の範囲内とすることが好ましい。雰囲気は減圧雰囲気や窒素ガス雰囲気などの非酸化雰囲気とされていることが好ましい。

[0043] この金属板接合工程S03により、接合材に含まれる活性金属（本実施形態ではTi）が酸素及び炭素と反応することで、炭素板21の接合面に活性金属化合物層41が形成される。

接合材に含まれるSnが炭素板21側に偏析することにより、Sn濃化層42が形成される。

接合材に含まれるCuとAgが反応するとともに、Agが金属板（金属部材層25）側に拡散することで、金属部材層25側に合金層43が形成される。

[0044] 以上の工程により、本実施形態であるグラフェン接合体（熱伝導板20）が製造される。

[0045] 以上のような構成とされた本実施形態のグラフェン接合体（熱伝導板20）によれば、炭素板21と金属部材層25の接合界面において、炭素板21の接合面に、活性金属酸化物（Ti-O）及び活性金属炭化物（Ti-C）の1種又は2種を含む活性金属化合物層41が形成されているので、活性金属（本実施形態では、Ti）によってグラフェン含有炭素質部材からなる炭素板21の接合面が十分に反応しており、炭素板21と金属部材層25（金属板）が強固に接合される。

[0046] そして、炭素板21と金属部材層25との接合界面において、炭素板21側に、接合材に含まれるSnが偏析することにより、Sn濃度が1mass%以上とされたSn濃化層42が形成されているので、冷熱サイクル負荷時に炭素板21と金属部材層25とが剥離することを抑制でき、冷熱サイクル信頼性を向上させることができる。

Snを含む接合材を用いるため、比較的低温条件で、炭素板21と金属部

材層 2 5（金属板）とを強固に接合することが可能となる。

[0047] 本実施形態においては、活性金属化合物層 4 1 の厚さが 0. 0 5 μm 以上とされているので、グラフェン含有炭素質部材からなる炭素板 2 1 と金属部材層 2 5 とを強固に接合することが可能となる。一方、活性金属化合物層 4 1 の厚さが 3 μm 以下に制限されているので、冷熱サイクル負荷時に活性金属化合物層 4 1 におけるクラックの発生を抑制することができる。

[0048] 本実施形態において、S n 濃化層 4 2 の厚さが 0. 2 μm 以上とされている場合には、冷熱サイクル信頼性を確実に向上させることができる。一方、S n 濃化層 4 2 の厚さが 1 0 μm 以下に制限されている場合には、冷熱サイクル負荷時に S n 濃化層 4 2 におけるクラックの発生を抑制することが可能となる。

[0049] 本実施形態において、炭素板 2 1 を構成するグラフェン含有炭素質部材が、単層又は多層のグラフェンが堆積してなるグラフェン集合体と扁平形状の黒鉛粒子とを含み、扁平形状の前記黒鉛粒子が、そのベーサル面が折り重なるように前記グラフェン集合体をバインダーとして積層され、扁平形状の前記黒鉛粒子のベーサル面が一方向に向けて配向した構造とされている場合には、炭素板 2 1（グラフェン含有炭素質部材）における熱伝導特性をさらに向上させることが可能となる。

[0050] 本実施形態では、絶縁回路基板 1 0 とヒートシンク 3 1 との間に熱伝導板 2 0 が配設されているので、熱伝導板 2 0 の一方の主面側に形成された金属部材層 2 5 において、絶縁回路基板 1 0 からの熱を面方向に拡げることができ、この熱を厚さ方向に効率良く伝達させ、ヒートシンク 3 1 において放熱することができる。よって、放熱特性に優れたパワーモジュール 1 を構成することができる。

[0051] <第二の実施形態>

次に、図 6 から図 8 を参照して本発明の第二の実施形態であるグラフェン接合体について説明する。

本実施形態におけるグラフェン接合体は、グラフェン集合体を含有するグ

ラフェン含有炭素質部材に、被接合部材としてセラミックス板を接合した構造の絶縁基板 120 とされている。

[0052] 本実施形態である絶縁基板 120 は、図 6 に示すように、セラミックス板 125 と、このセラミックス板 125 の両面に、グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材からなる炭素板 121 がそれぞれ接合された構造とされている。

[0053] 炭素板 121 を構成するグラフェン含有炭素質部材は、第一の実施形態と同様に、単層又は多層のグラフェンが堆積してなるグラフェン集合体と扁平形状の黒鉛粒子とを含み、扁平形状の黒鉛粒子が、そのベール面が折り重なるように、グラフェン集合体をバインダーとして積層された構造とされていることが好ましい。炭素板 121 の厚さとしては、0.3 mm 以上 3 mm の範囲内であることが好ましい。

[0054] セラミックス板 125 は、絶縁性に優れたセラミックス、例えば、窒化アルミニウム (AlN)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、窒化ケイ素 (Si_3N_4) 等で構成されている。

セラミックス板 125 の厚さは $100\mu m$ 以上であることが好ましく、 $250\mu m$ 以上であることがさらに好ましい。一方、セラミックス板 125 は $1500\mu m$ 以下であることが好ましく、 $1000\mu m$ 以下であることがさらに好ましい。

[0055] 図 7 に、グラフェン含有炭素質部材からなる炭素板 121 とセラミックス板 125 の接合界面の観察写真を示す。

図 7 において、上方の黒色部が炭素板 121 (グラフェン含有炭素質部材) であり、その下方に位置する灰色部がセラミックス板 125 (被接合部材) である。

[0056] グラフェン含有炭素質部材からなる炭素板 121 とセラミックス板 125 との接合界面 140 においては、第一の実施形態と同様に、炭素板 121 の接合面に、活性金属酸化物及び活性金属炭化物の 1 種又は 2 種を含む活性金属化合物層が形成されている。

接合界面 140 のうち炭素板 121 側に、S n 濃度が 1 m a s s % 以上とされた S n 濃化層が形成されている。

接合界面 140 のうちセラミックス板 125 側には、A g と C u を含有する合金層が形成されている。

[0057] 活性金属化合物層は、接合時において炭素板 121 とセラミックス板 125 の間に介在される接合材に含まれる活性金属（本実施形態では、T i）が酸素及び炭素と反応することで形成される。

本実施形態における活性金属化合物層は、第一の実施形態と同様の構成とされている。

活性金属化合物層の厚さ t_{11} は、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の範囲内とされている。

[0058] S n 濃化層は、接合時において炭素板 121 とセラミックス板 125 の間に介在される接合材に含まれる S n が炭素板 121 側に偏析することで形成される。

本実施形態における S n 濃化層は、第一の実施形態と同様の構成とされている。

S n 濃化層の厚さ t_{12} は、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲内とされていることが好ましい。

[0059] 合金層は、接合時において炭素板 121 とセラミックス板 125 の間に介在される接合材に含まれる A g、C u が反応することで形成される。本実施形態では、接合材の A g がセラミックス板 125 側に拡散することはなく、合金層は、第一の実施形態と比較して、厚く形成される傾向にある。

本実施形態においては、合金層の厚さ t_{13} は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲内とされていることが好ましい。

合金層の厚さ t_{13} は $2\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。一方、合金層の厚さ t_{13} は $10\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $8\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0060] 次に、本実施形態であるグラフェン接合体（絶縁基板 120）の製造方法

について、図8に示すフロー図を参照して説明する。

[0061] (炭素板形成工程 S 1 0 1)

まず、第一の実施形態と同様に、扁平形状の黒鉛粒子とグラフェン集合体とを所定の配合比となるように秤量し、これをボールミル等の既存の混合装置によって混合し、得られた混合物を、所定の形状の金型に充填して加圧することにより成形体とし、得られた成形体に対して切り出し加工を行う。

これにより、単層又は多層のグラフェンが堆積してなるグラフェン集合体と扁平形状の黒鉛粒子とを含み、扁平形状の前記黒鉛粒子が、そのベーサル面が折り重なるように前記グラフェン集合体をバインダーとして積層され、扁平形状の前記黒鉛粒子のベーサル面が一方向に向けて配向した構造のグラフェン含有炭素質部材（炭素板 1 2 1）を得ることができる。

[0062] (セラミックス板積層工程 S 1 0 2)

次に、セラミックス板 1 2 5 の両主面に、それぞれ接合材を介して、炭素板 1 2 1 を積層する。

接合材としては、第一の実施形態と同様に、A g と C u と S n と活性金属（本実施形態では T i ）を含有するものを使用する。

[0063] (セラミックス板接合工程 S 1 0 3)

次に、接合材を介して積層したセラミックス板 1 2 5 及び炭素板 1 2 1 を、積層方向に加圧するとともに加熱した後、冷却することにより、セラミックス板 1 2 5 と炭素板 1 2 1 とを接合する。

加熱温度は 7 5 0 °C 以上 9 0 0 °C 以下の範囲内とすることが好ましい。加熱温度での保持時間は 2 0 分以上 1 8 0 分以下の範囲内とすることが好ましい。加圧圧力は 0 . 1 M P a 以上 3 . 5 M P a 以下の範囲内とすることが好ましい。雰囲気は減圧雰囲気や窒素ガス雰囲気などの非酸化雰囲気とされていることが好ましい。

[0064] このセラミックス板接合工程 S 1 0 3 により、接合材に含まれる活性金属（本実施形態では T i ）が酸素及び炭素と反応することで、炭素板 1 2 1 の接合面に活性金属化合物層が形成される。

接合材に含まれるS nが炭素板1 2 1側に偏析することにより、S n濃化層が形成される。

接合材に含まれるC uとA gが反応することにより、セラミックス板1 2 5側に合金層が形成される。

[0065] 以上の工程により、本実施形態であるグラフェン接合体（絶縁基板1 2 0）が製造される。

[0066] 以上のような構成とされた本実施形態のグラフェン接合体（絶縁基板1 2 0）によれば、炭素板1 2 1とセラミックス板1 2 5の接合界面において、炭素板1 2 1の接合面に、活性金属化合物層が形成されているので、活性金属（本実施形態では、T i）によってグラフェン含有炭素質部材からなる炭素板1 2 1の接合面が十分に反応しており、炭素板1 2 1とセラミックス板1 2 5が強固に接合される。

[0067] そして、炭素板1 2 1とセラミックス板1 2 5との接合界面において、炭素板1 2 1側に、接合材に含まれるS nが偏析することにより、S n濃度が1 m a s s %以上とされたS n濃化層が形成されているので、冷熱サイクル負荷時における炭素板1 2 1とセラミックス板1 2 5との剥離を抑制することができ、冷熱サイクル信頼性を向上させることができる。

S nを含む接合材を用いるため、比較的低温条件で、炭素板1 2 1とセラミックス板1 2 5とを強固に接合することが可能となる。

[0068] 本実施形態においては、活性金属化合物層の厚さt 1 1が0. 0 5 μ m以上とされているので、グラフェン含有炭素質部材からなる炭素板1 2 1とセラミックス板1 2 5とを強固に接合することが可能となる。一方、活性金属化合物層の厚さt 1 1が3 μ m以下に制限されているので、冷熱サイクル負荷時に活性金属化合物層におけるクラックの発生を抑制することができる。

[0069] 本実施形態において、S n濃化層の厚さt 1 2が0. 2 μ m以上とされている場合には、冷熱サイクル信頼性を確実に向上させることができる。一方、S n濃化層の厚さt 1 2が1 0 μ m以下に制限されている場合には、冷熱サイクル負荷時にS n濃化層におけるクラックの発生を抑制することが可能

となる。

[0070] 本実施形態において、炭素板 1 2 1 を構成するグラフェン含有炭素質部材が、単層又は多層のグラフェンが堆積してなるグラフェン集合体と扁平形状の黒鉛粒子とを含み、扁平形状の前記黒鉛粒子が、そのベーサル面が折り重なるように前記グラフェン集合体をバインダーとして積層され、扁平形状の前記黒鉛粒子のベーサル面が一方向に向けて配向した構造とされている場合には、炭素板 1 2 1（グラフェン含有炭素質部材）における熱伝導特性をさらに向上させることが可能となる。

[0071] 本実施形態の絶縁基板 1 2 0 においては、セラミックス板 1 2 5 を備えているので、絶縁性に優れている。グラフェン含有炭素質部材からなる炭素板 1 2 1 を備えているので、熱伝導性に優れている。よって、例えば、図 1 に示すパワーモジュール 1（絶縁回路基板 1 0）の絶縁層 1 1 として用いることが可能である。

[0072] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、絶縁回路基板の回路層に半導体素子（パワー半導体素子）を搭載してパワーモジュールを構成するものとして説明したが、これに限定されることはない。例えば、絶縁回路基板に LED 素子を搭載して LED モジュールを構成してもよいし、絶縁回路基板の回路層に熱電素子を搭載して熱電モジュールを構成してもよい。

[0073] 本実施形態では、図 1 に示すように、絶縁回路基板 1 0 とヒートシンク 3 1 との間に熱伝導板 2 0 を配設した構造のパワーモジュール 1 を例に挙げて説明したが、これに限定されることはなく、本発明のグラフェン接合体の使用方法に特に制限はない。

[0074] 例えば、図 9 に示すグラフェン接合体（熱伝導板 2 2 0）のように、絶縁回路基板 1 0 の回路層 1 2 と半導体素子 3 との間に熱伝導板 2 2 0 を配設した構造のパワーモジュール 2 0 1 としてもよい。

さらに、図10に示すグラフェン接合体（熱伝導板320）のように、絶縁回路基板310の金属層として、熱伝導板320を用いたパワーモジュール301としてもよい。また、図11に示すグラフェン接合体（熱伝導板420）のように、絶縁回路基板410の回路層および金属層として、熱伝導板420を用いたパワーモジュール401としてもよい。

[0075] 図9に示すパワーモジュール201は、はんだ層2に替えて熱伝導板220を用い、熱伝導板20に替えてはんだ層204を用いた点が、図1に示すパワーモジュール1と異なる。その他の構成は、図1に示すパワーモジュール1と同様であり、同様の構成については同一の符号を付し、説明を省く。

熱伝導板220は、グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材からなる炭素板221と、この炭素板221の両主面に接合された金属部材層225と、を備えている。熱伝導板220と炭素板221と金属部材層225は、それぞれ、第一の実施形態の熱伝導板20と炭素板21と金属部材層25と同様の構成を有する。

パワーモジュール201では、例えばSn-Ag系、Sn-In系、若しくはSn-Ag-Cu系のはんだ材からなるはんだ層204を介して金属層13とヒートシンク31とが接合される。

パワーモジュール201では、絶縁回路基板10の回路層12と半導体素子3との間に熱伝導板220が配設されているので、半導体素子3からの熱を面方向に拡げることができ、この熱を厚さ方向に効率良く伝達させ、ヒートシンク31において放熱することができる。よって、放熱特性に優れたパワーモジュール201を構成することができる。

[0076] 図10に示すパワーモジュール301は、金属層13に替えて炭素板321を金属層に用いた絶縁回路基板310であり、絶縁回路基板310とヒートシンク31とは活性金属ろう材などを用いて接合する点が、図1に示すパワーモジュール1と異なる。その他の構成は、図1に示すパワーモジュール1と同様であり、同様の構成については同一の符号を付し、説明を省く。

炭素板321は、第一の実施形態の炭素板21あるいは第二の実施形態の

炭素板 1 2 1 と同様の構成を有する。絶縁層 1 1 と炭素板 3 2 1 とは、第二のグラフェン接合体（絶縁基板 1 2 0）と同様の構成で接合されている。炭素板 3 2 1 とヒートシンク 3 1 とは、第一のグラフェン接合体（熱伝導板 2 0）と同様の構成で接合されている。

パワーモジュール 3 0 1 では、絶縁回路基板 3 1 0 の金属層として、炭素板 3 2 1 を用い、絶縁層 1 1 と炭素板 3 2 1 とは、第二のグラフェン接合体（絶縁基板 1 2 0）と同様の構成で接合され、炭素板 3 2 1 とヒートシンク 3 1 とは、第一のグラフェン接合体（熱伝導板 2 0）と同様の構成で接合されているので、絶縁回路基板 1 0 からの熱を面方向に拡げることができ、この熱を厚さ方向に効率良く伝達させ、ヒートシンク 3 1 において放熱することができる。よって、放熱特性に優れたパワーモジュール 3 0 1 を構成することができる。

[0077] 図 1 1 に示すパワーモジュール 4 0 1 は、回路層 1 2 に替えて熱伝導板 4 2 0 a を回路層として用い、金属層 1 3 に替えて熱伝導板 4 2 0 b を金属層として用いた絶縁回路基板 4 1 0 であり、熱伝導板 2 0 に替えてはんだ層 4 0 4 を用いた点が、図 1 に示すパワーモジュール 1 と異なる。その他の構成は、図 1 に示すパワーモジュール 1 と同様であり、同様の構成については同一の符号を付し、説明を省く。

熱伝導板 4 2 0 a は、グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材からなる炭素板 4 2 1 a と、この炭素板 4 2 1 a の一方の面側（図 1 1 の上側）に接合された金属部材層 4 2 5 a と、を備えている。熱伝導板 4 2 0 a と炭素板 4 2 1 a と金属部材層 4 2 5 a は、それぞれ、第一の実施形態の熱伝導板 2 0 と炭素板 2 1 と金属部材層 2 5 と同様の構成を有する。

熱伝導板 4 2 0 b は、グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材からなる炭素板 4 2 1 b と、この炭素板 3 2 1 b の他方の面側（図 1 1 の下側）に接合された金属部材層 4 2 5 b と、を備えている。熱伝導板 4 2 0 b と炭素板 4 2 1 b と金属部材層 4 2 5 b は、それぞれ、第一の実施形態の熱伝導板 2 0 と炭素板 2 1 と金属部材層 2 5 と同様の構成を有する。

炭素板 4 2 1 a と絶縁層 1 1、絶縁層 1 1 と炭素板 4 2 1 b は、それぞれ、第二のグラフェン接合体（絶縁基板 1 2 0）と同様の構成で接合されている。

パワーモジュール 4 0 1 では、例えば $\text{Sn}-\text{Ag}$ 系、 $\text{Sn}-\text{In}$ 系、若しくは $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 系のはんだ材からなるはんだ層 4 0 4 を介して熱伝導板 4 2 0 b とヒートシンク 3 1 とが接合される。

パワーモジュール 4 0 1 では、熱伝導板 4 2 0 a を回路層として用い、熱伝導板 4 2 0 b を金属層として用い、炭素板 4 2 1 a と絶縁層 1 1、絶縁層 1 1 と炭素板 4 2 1 b は、それぞれ、第二のグラフェン接合体（絶縁基板 1 2 0）と同様の構成で接合されているので、半導体素子 3 及び絶縁回路基板 4 1 0 からの熱を面方向に拡げることができ、この熱を厚さ方向に効率良く伝達させ、ヒートシンク 3 1 において放熱することができる。よって、放熱特性に優れたパワーモジュール 4 0 1 を構成することができる。

実施例

[0078] 本発明の有効性を確認するために行った確認実験について説明する。

[0079] 本実施形態で開示したように、扁平形状の黒鉛粒子とグラフェン集合体を所定の配合比で配合して混合し、加圧加熱して成形することにより、扁平形状の黒鉛粒子が、そのベール面が折り重なるようにグラフェン集合体をバインダーとして積層された構造の成形体を得た。得られた成形体を切り出して、炭素板（ $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times$ 厚さ 1.5 mm ）を得た。

[0080] この炭素板の一方の面に、 $\text{Ag}-28\text{ mass}\% \text{Cu}-5\text{ mass}\% \text{Sn}-3\text{ mass}\% \text{Ti}$ からなる組成の接合材（厚さ変量）を介して、無酸素銅の圧延板からなる銅板（ $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times$ 厚さ 0.3 mm ）又はセラミックス板（ $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times$ 厚さ 0.3 mm ）を積層し、表 1 に示す条件で、炭素板と銅板とを接合した。

そして、炭素板と銅板との接合界面を観察し、活性金属化合物層の厚さ、 Sn 濃化層の厚さを確認した。

[0081] 具体的には、活性金属化合物層の厚さは、グラフェン／銅接合体の中央部

から観察試料を採取し、接合界面を走査型透過電子顕微鏡（F E I 社製 T i t a n C h e m i S T E M（E D S 検出器付き））を用いて、倍率 4 0 0 0 0 倍、加速電圧 2 0 0 k V の条件で観察を行い、エネルギー分散型 X 線分析法（サーモサイエンティフィック社製 N S S 7）を用いてマッピングを行い、活性金属が存在する領域の面積を測定し、測定視野の幅の寸法で除した値を求め、5 視野の平均値を活性金属化合物層の厚さとした。測定箇所としては絶縁回路基板の中心点の領域と、その点を中心とする 2 0 m m × 2 0 m m の四角形の 4 つの頂点の領域の合計 5 点を観察した。

[0082] S n 濃化層の厚さについては、グラフェン／銅接合体の接合界面付近の断面観察試料を採取し、E P M A（日本電子株式会社製 J X A - 8 5 3 0 F、加速電圧：1 5 k V、スポット径：1 μ m 以下）を用いて E P M A マッピングを得て、S n が 1 m a s s % 以上の領域を S n 濃化層と見なしてその面積を測定し、測定視野の幅の寸法で除した値を求め、5 視野の平均値を S n 濃化層の厚さとした。測定箇所としては絶縁回路基板の中心点の領域と、その点を中心とする 2 0 m m × 2 0 m m の四角形の 4 つの頂点の領域の合計 5 点を観察した。

[0083] 得られた接合体に対して、- 5 5 ° C × 3 0 分 ← → 1 7 5 ° C × 3 0 分の冷熱サイクルを 2 0 0 0 サイクル負荷した。その後、炭素板と銅板との界面の接合率について超音波探傷装置（株式会社日立パワーソリューションズ製 F i n e S A T 2 0 0）を用いて評価し、以下の式から算出した。初期接合面積とは、接合前における接合すべき面積とした。超音波探傷像を二値化処理した画像において剥離は接合部内の白色部で示されることから、この白色部の面積を剥離面積（非接合部面積）とした。

$$(\text{接合率}) = \{ (\text{初期接合面積}) - (\text{非接合部面積}) \} / (\text{初期接合面積}) \times 1 0 0$$

[0084]

[表1]

	被接合部材	接合材 (質量比)	接合材 厚さ (μm)	接合条件			活性化金属 化合物層 (μm)	Sn濃化層 (μm)	冷熱サイクル 試験後の 接合率 (%)
				加圧圧力 (MPa)	加熱温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持時間 (分)			
本発明例1	銅/ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti-5%Sn	20	1	850	20	0.38	0.5	93.0
本発明例2	銅/ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti-5%Sn	80	1	850	20	0.40	10.0	83.0
本発明例3	銅/ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti-5%Sn	5	1	850	20	0.35	0.2	81.0
本発明例4	銅/ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti-5%Sn	20	1	900	180	3.00	1.0	82.0
本発明例5	銅/ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti-5%Sn	20	1	750	10	0.05	0.4	80.0
本発明例6	Si ₃ N ₄ /ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti-5%Sn	20	1	850	20	0.32	0.6	90.0
比較例1	銅/ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti	20	1	850	20	0.33	無	71.0
比較例2	Si ₃ N ₄ /ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti	20	1	850	20	0.25	無	73.0
比較例3	銅/ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti-5%Sn	20	1	950	240	3.2	1.5	75.0
比較例4	銅/ケラフィン	Ag-28%Cu-3%Ti-5%Sn	20	1	750	5	0.04	0.4	74.0

[0085] Sn濃化層が形成されなかった比較例1，2においては、冷熱サイクル試験後の接合率がそれぞれ71％，73％と低くなった。

活性金属化合物層の厚さが $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の範囲外であった比較例3、4においては、冷熱サイクル試験後の接合率がそれぞれ75%、74%と低くなった。

これに対して、Sn濃化層が形成され、活性金属化合物層の厚さが $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下の範囲内であった本発明例1－6においては、冷熱サイクル試験後の接合率が80%以上であり、冷熱サイクル信頼性に優れていた。

[0086] 以上の実験結果から、本発明例によれば、被接合材とグラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材とが強固に接合されており、冷熱サイクル負荷時においても剥離が生じることがなく、冷熱サイクル信頼性に優れたグラフェン接合体を提供可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

[0087] この発明によれば、被接合材とグラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材とが強固に接合されており、冷熱サイクル負荷時においても剥離が生じることがなく、冷熱サイクル信頼性に優れたグラフェン接合体を提供することができる。

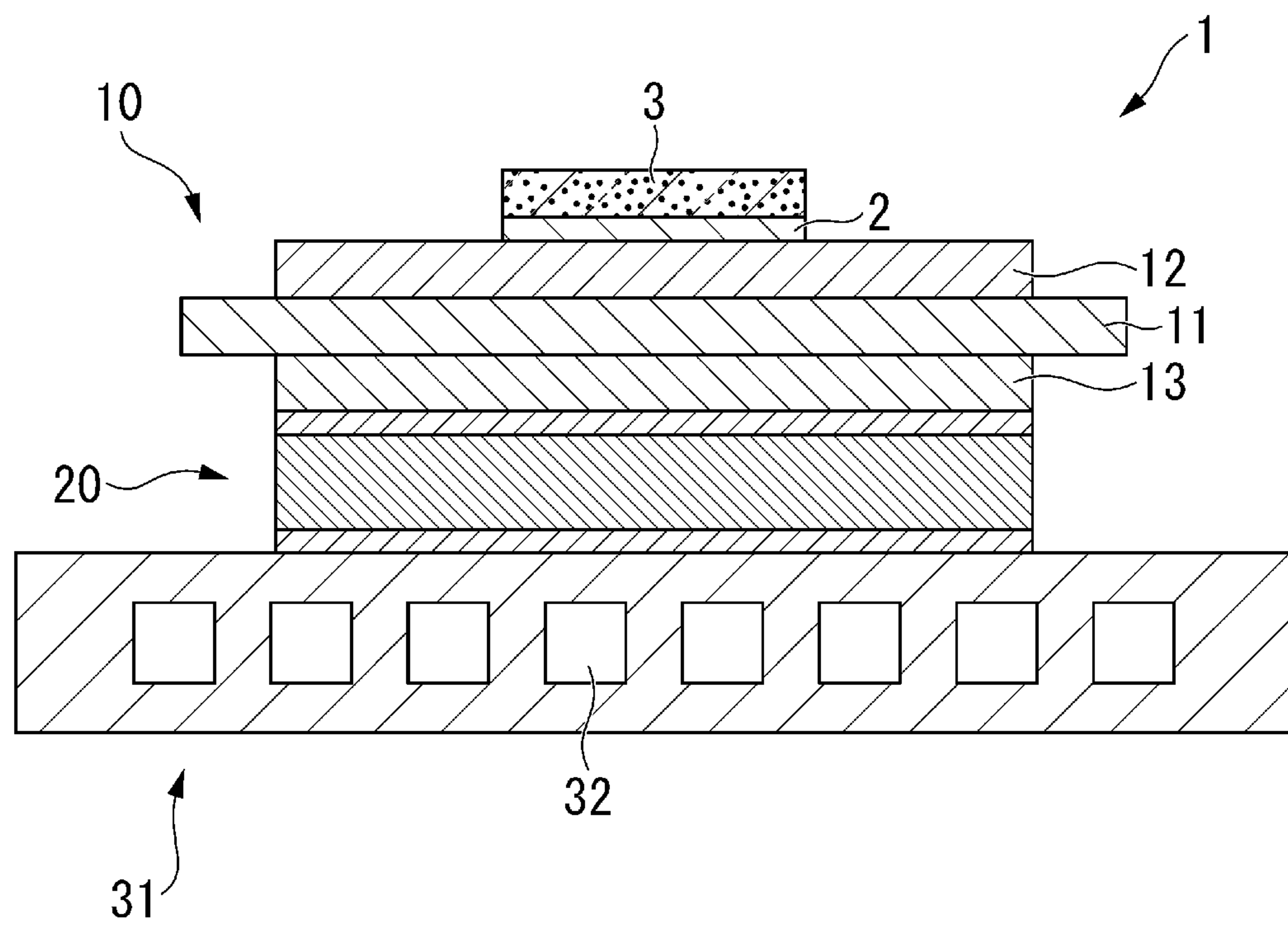
符号の説明

[0088] 20, 220, 420a, 420b 熱伝導板（グラフェン接合体）
21, 121, 221, 321, 421a, 421b 炭素板（グラフェン含有炭素質部材）
25, 225, 425a, 425b 金属部材層（被接合部材）
40, 140 接合界面
41, 141 活性金属化合物層
42, 142 Sn濃化層
120 絶縁基板（グラフェン接合体）
125 セラミックス板（被接合部材）

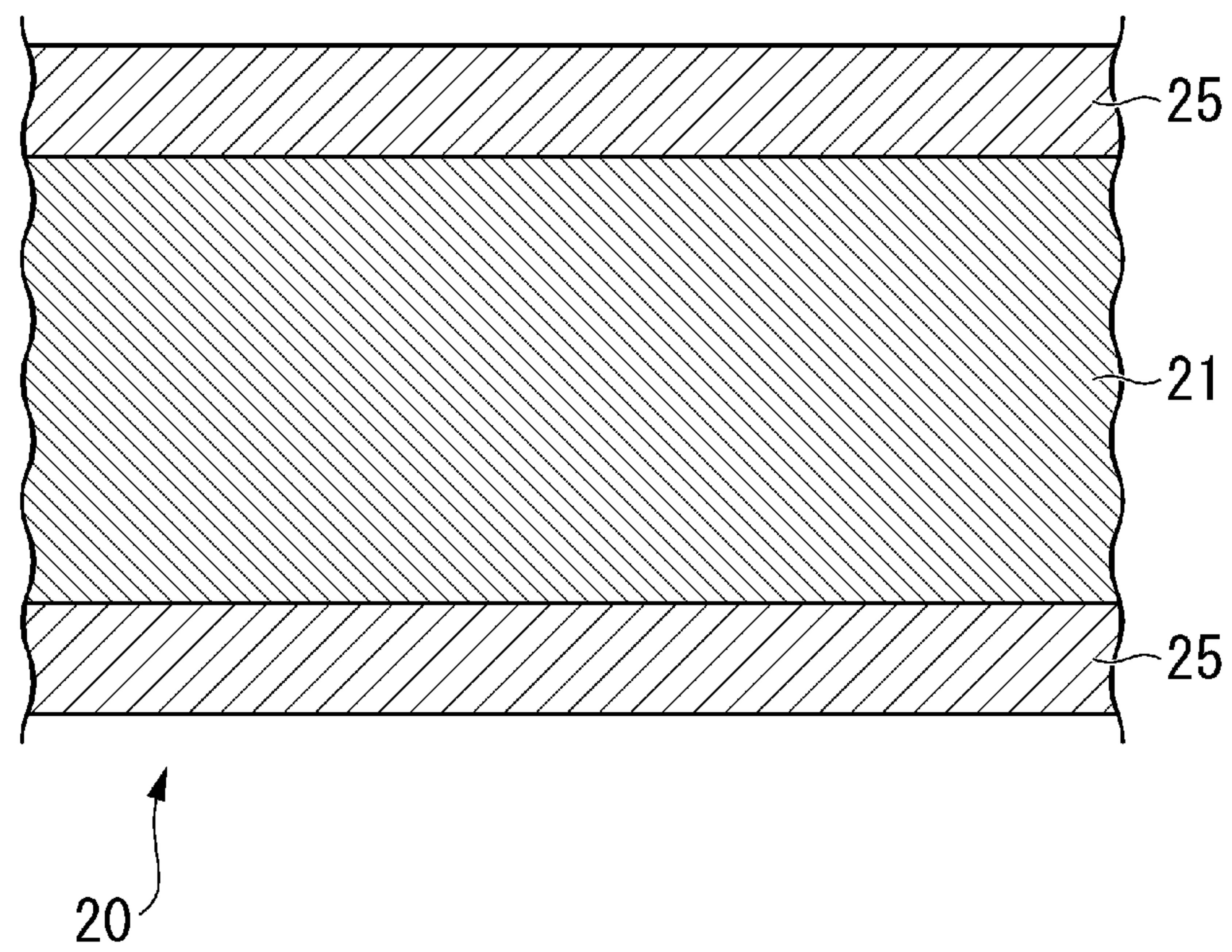
請求の範囲

- [請求項1] グラフェン集合体を含有するグラフェン含有炭素質部材と被接合部材とが接合された構造のグラフェン接合体であって、
- 前記グラフェン含有炭素質部材と前記被接合部材との接合界面においては、前記グラフェン含有炭素質部材の接合面に、活性金属化合物層が形成されるとともに、前記グラフェン含有炭素質部材側に、S n 濃度が1 m a s s %以上であるS n 濃化層が形成されており、前記活性金属化合物層の厚さが0. 0 5 μ m以上3 μ m以下の範囲内であることを特徴とするグラフェン接合体。
- [請求項2] 前記S n 濃化層の厚さが0. 2 μ m以上1 0 μ m以下の範囲内であることを特徴とする請求項1 に記載のグラフェン接合体。
- [請求項3] 前記グラフェン含有炭素質部材は、単層又は多層のグラフェンが堆積してなる前記グラフェン集合体と扁平形状の黒鉛粒子とを含み、扁平形状の前記黒鉛粒子が、そのベーサル面が折り重なるように前記グラフェン集合体をバインダーとして積層され、扁平形状の前記黒鉛粒子のベーサル面が一方向に向けて配向した構造を有することを特徴とする請求項1 又は請求項2 に記載のグラフェン接合体。
- [請求項4] 前記被接合部材がセラミックスからなるセラミックス部材であることを特徴とする請求項1 から請求項3 のいずれか一項に記載のグラフェン接合体。
- [請求項5] 前記被接合部材が金属からなる金属部材であることを特徴とする請求項1 から請求項3 のいずれか一項に記載のグラフェン接合体。

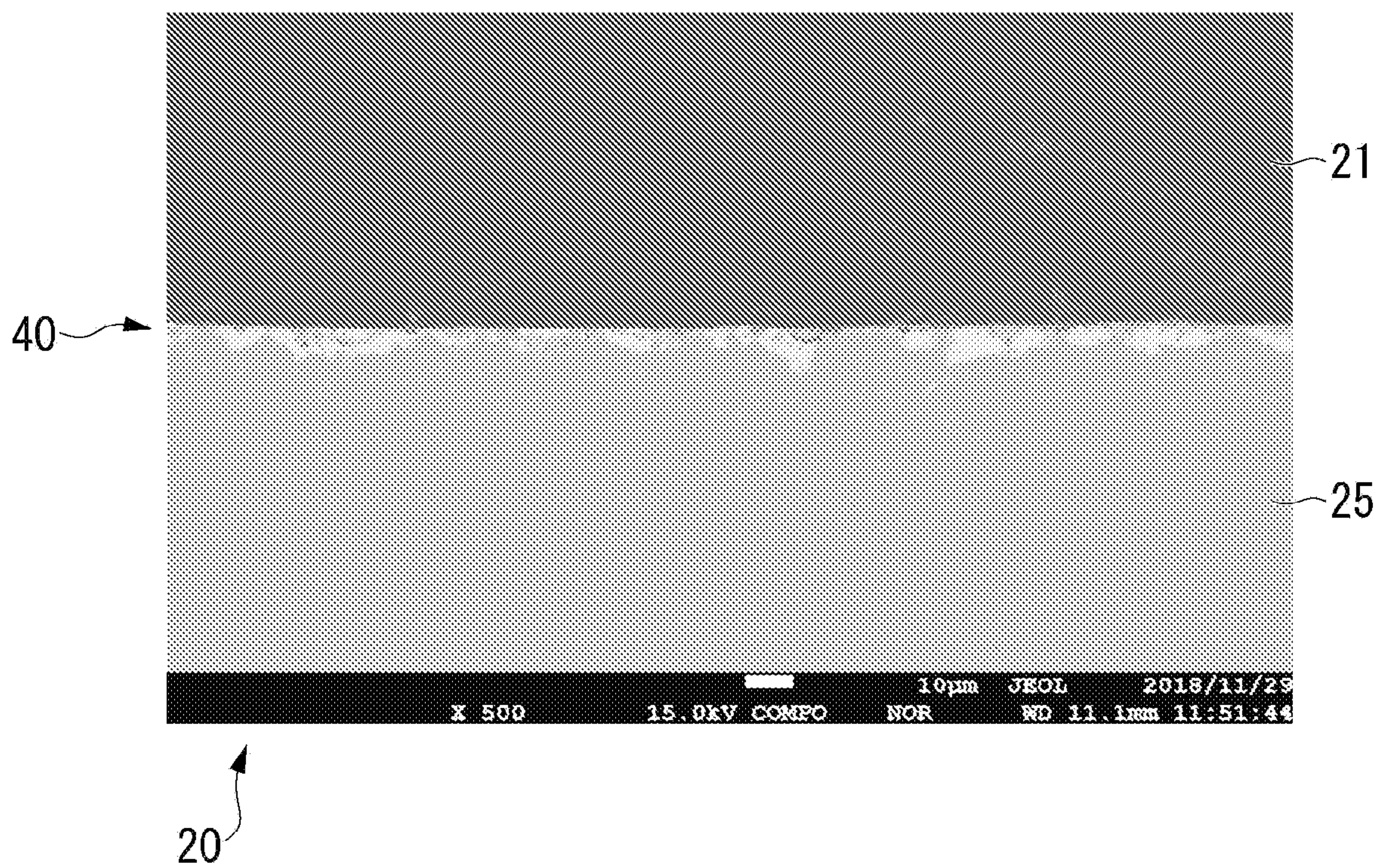
[図1]



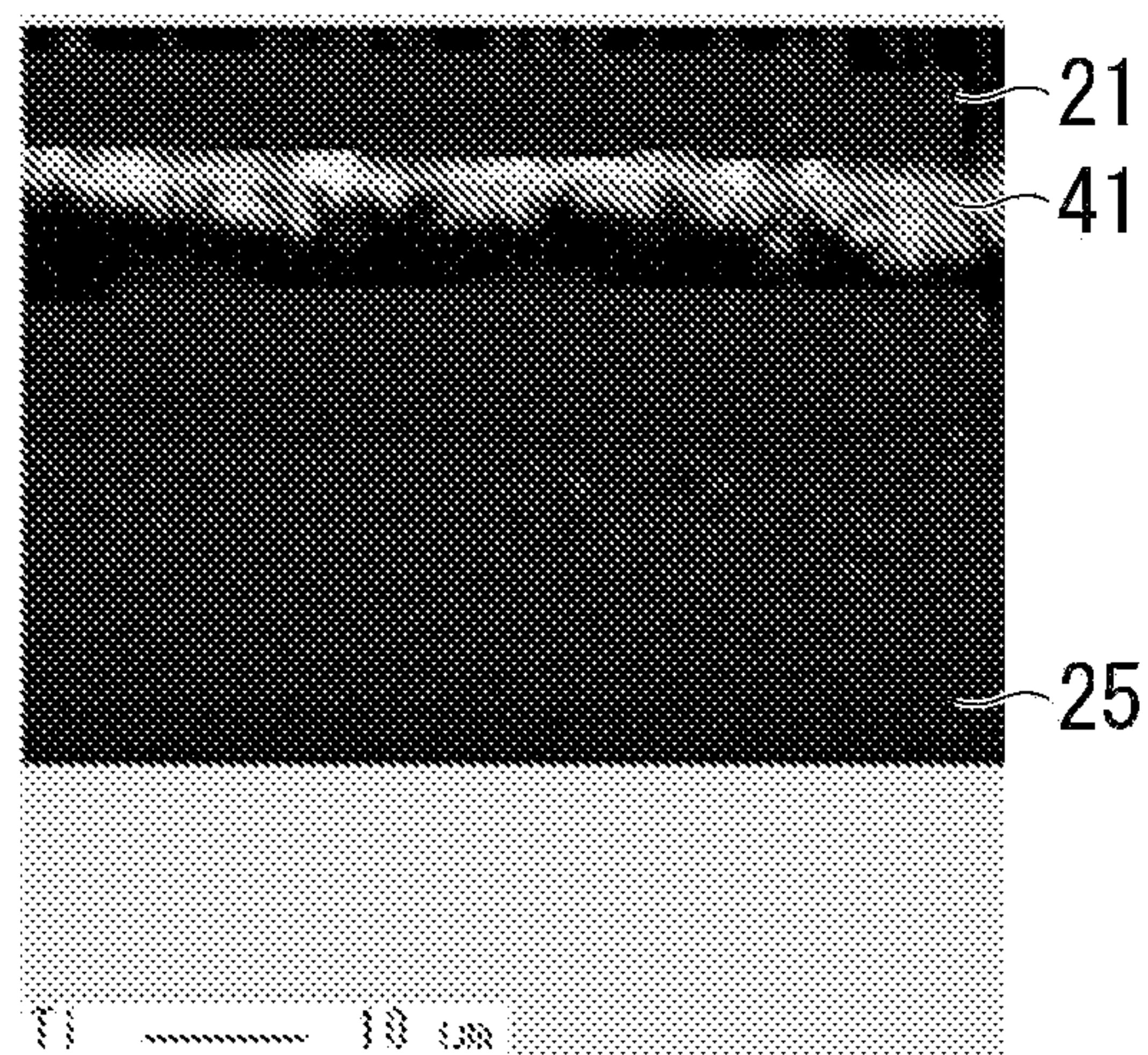
[図2]



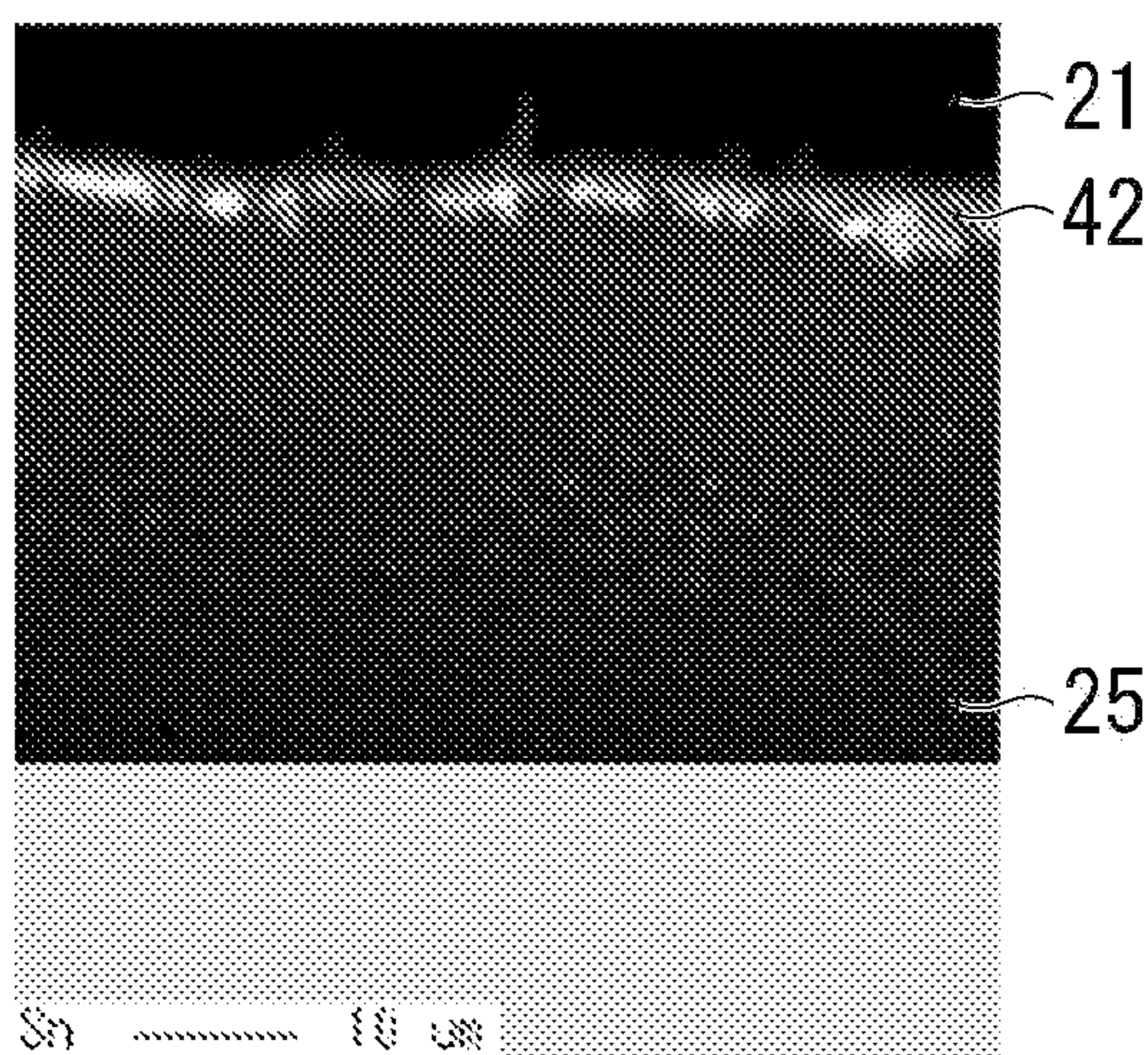
[図3]



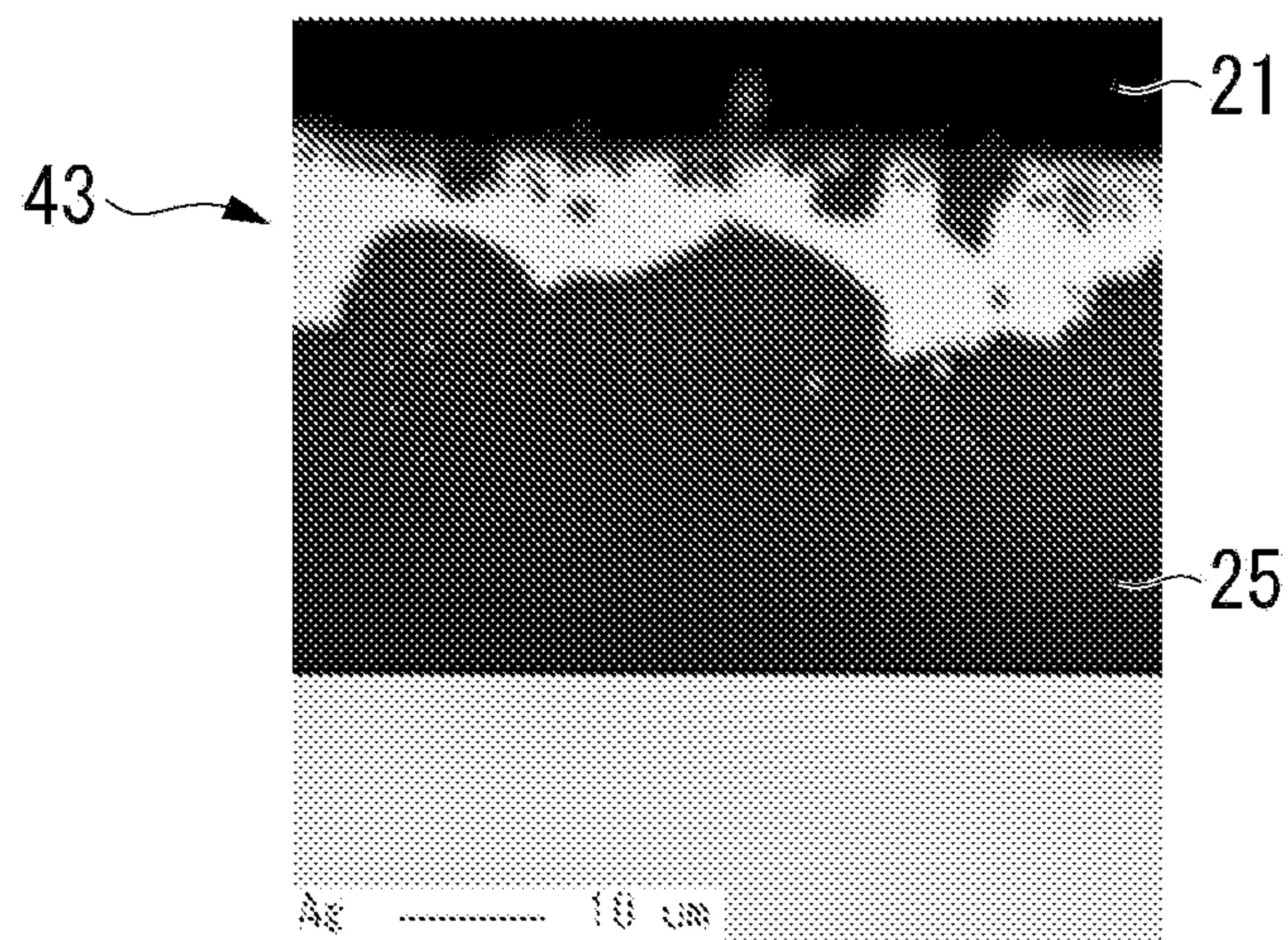
[図4A]



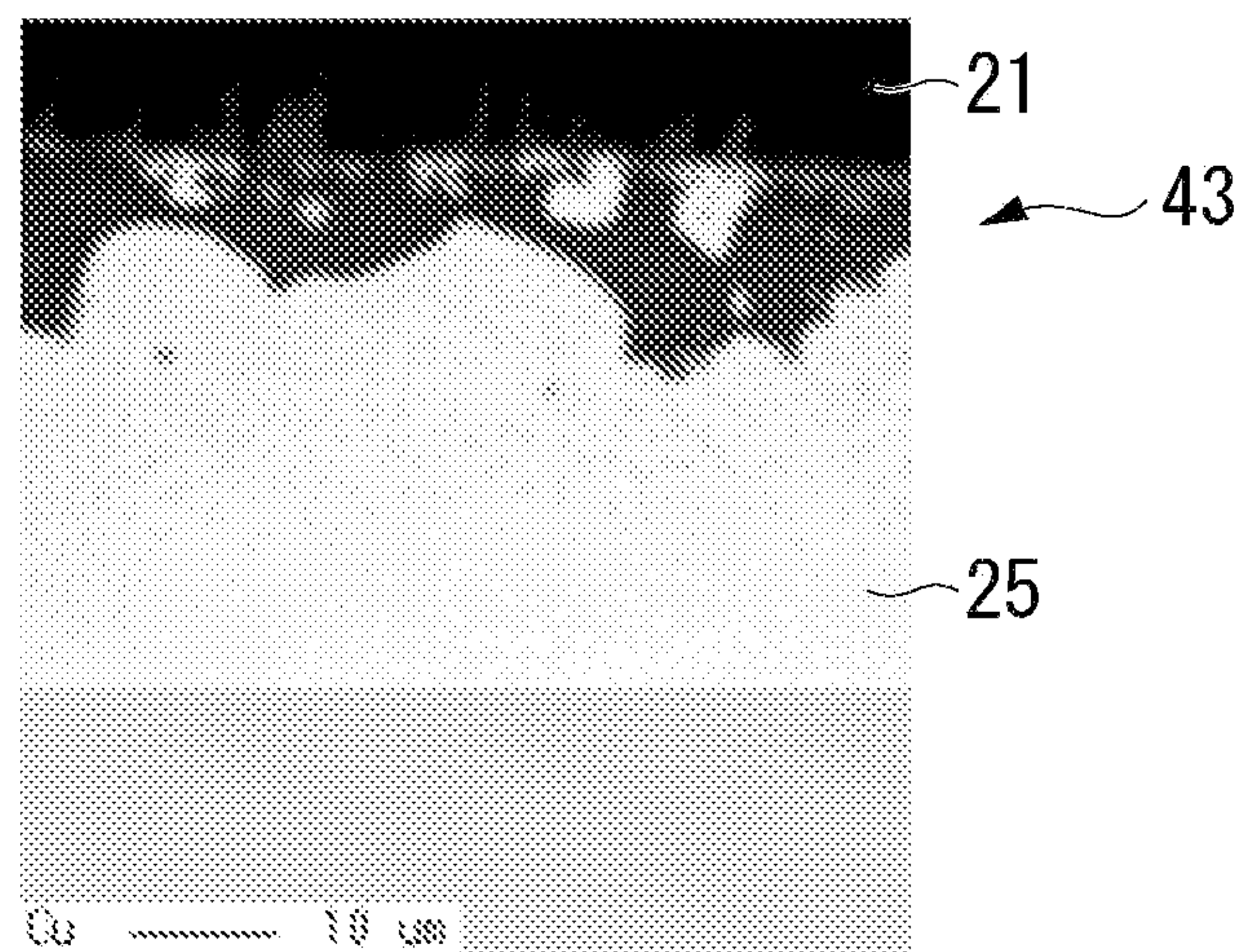
[図4B]



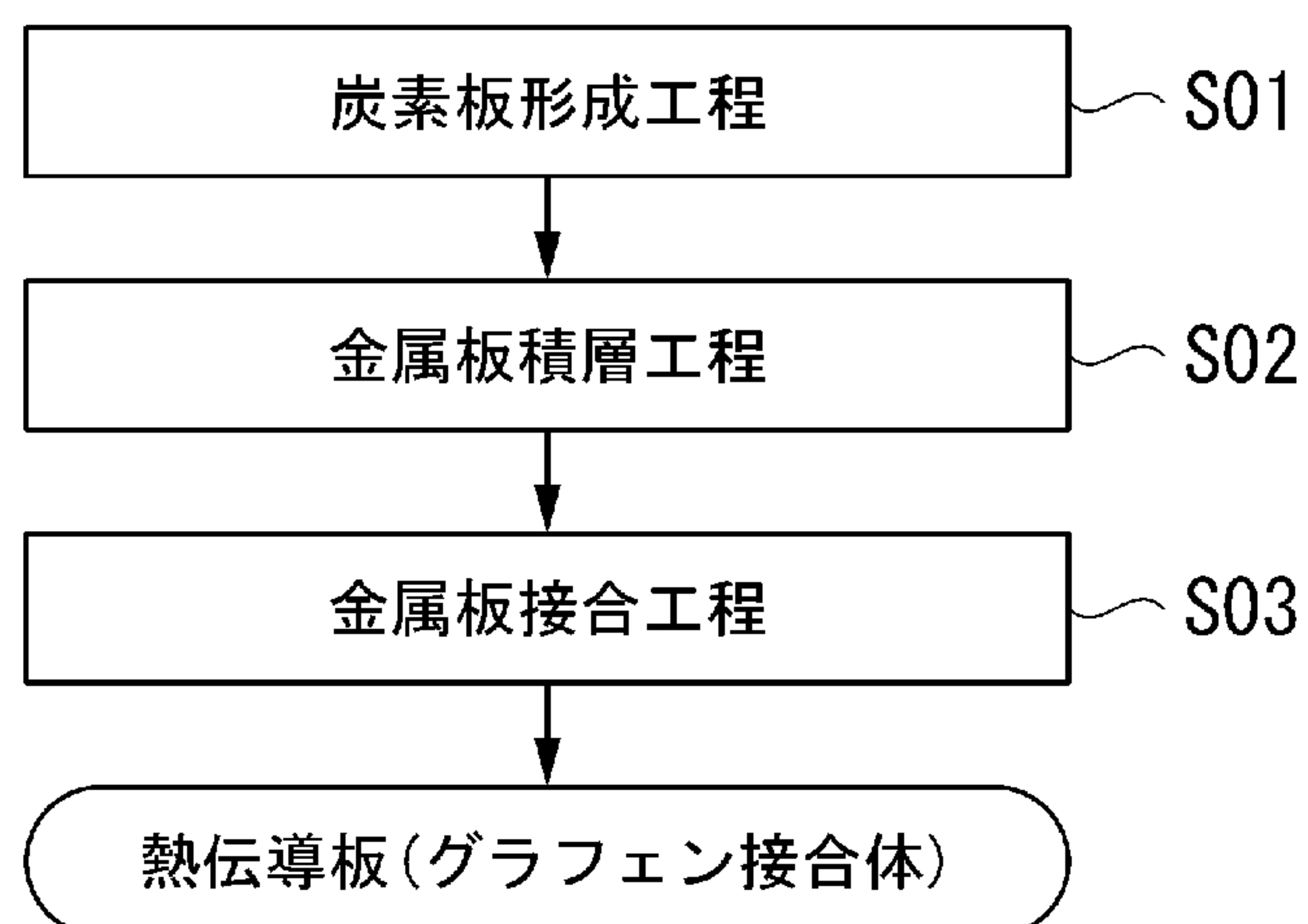
[図4C]



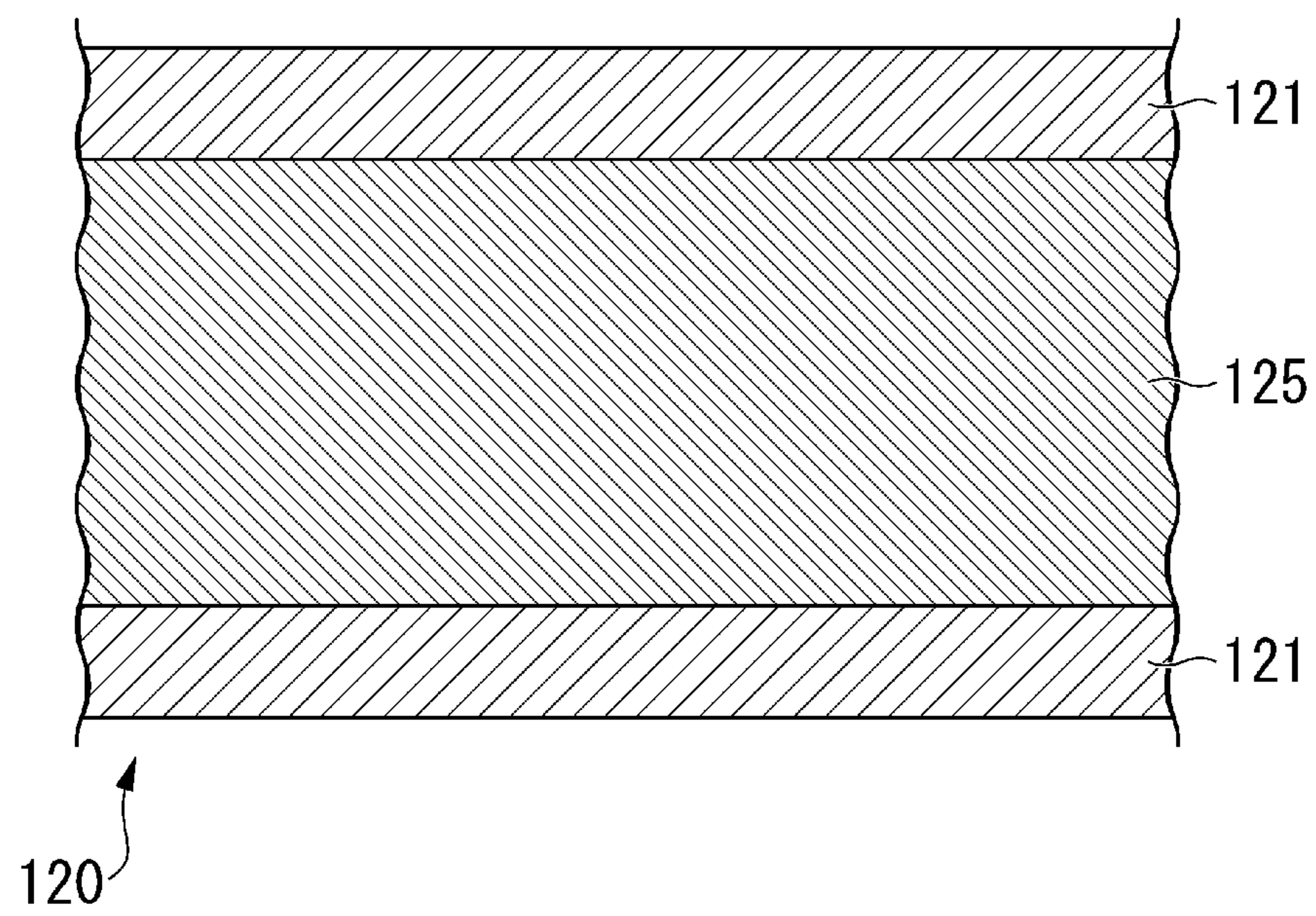
[図4D]



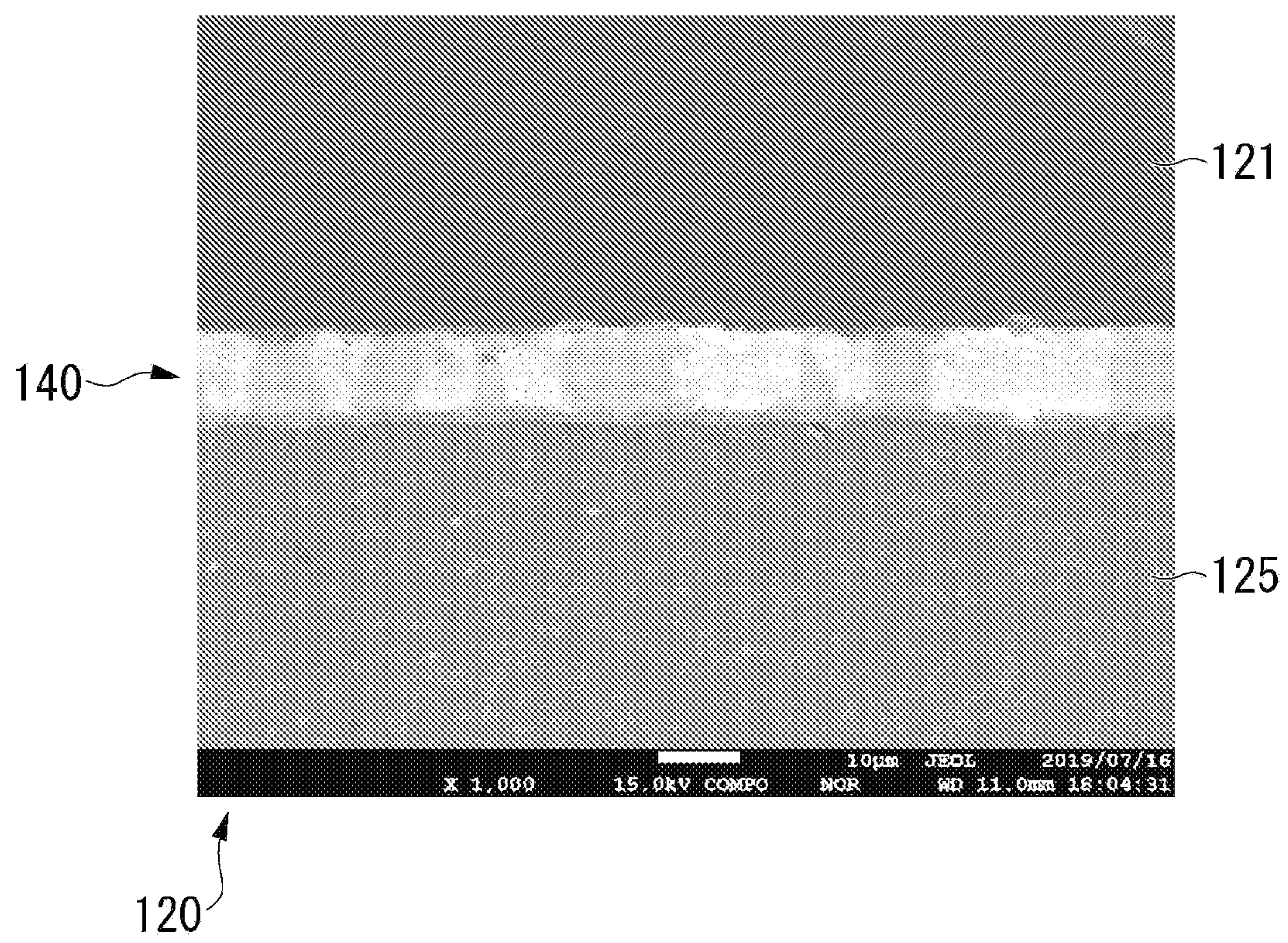
[図5]



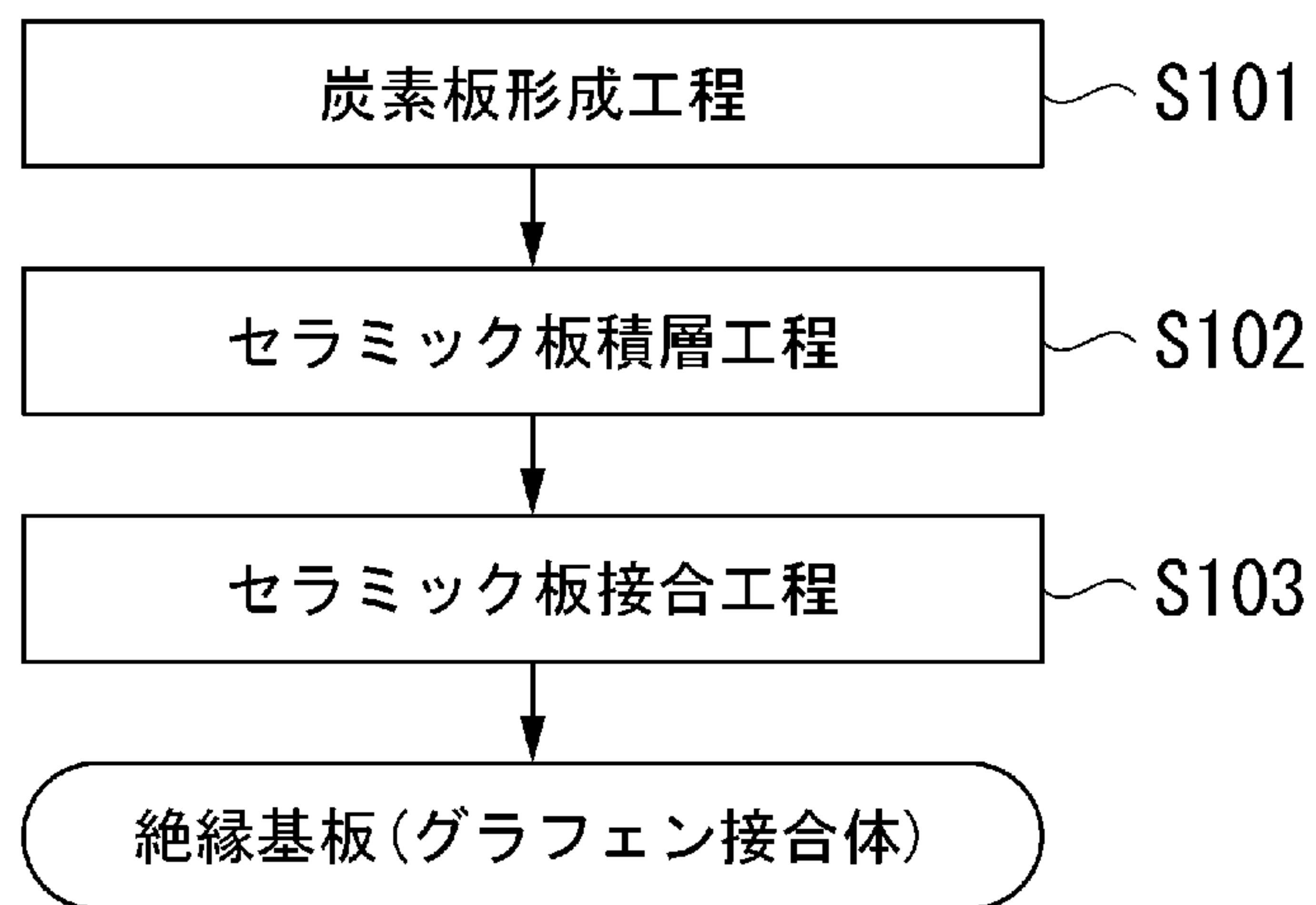
[図6]



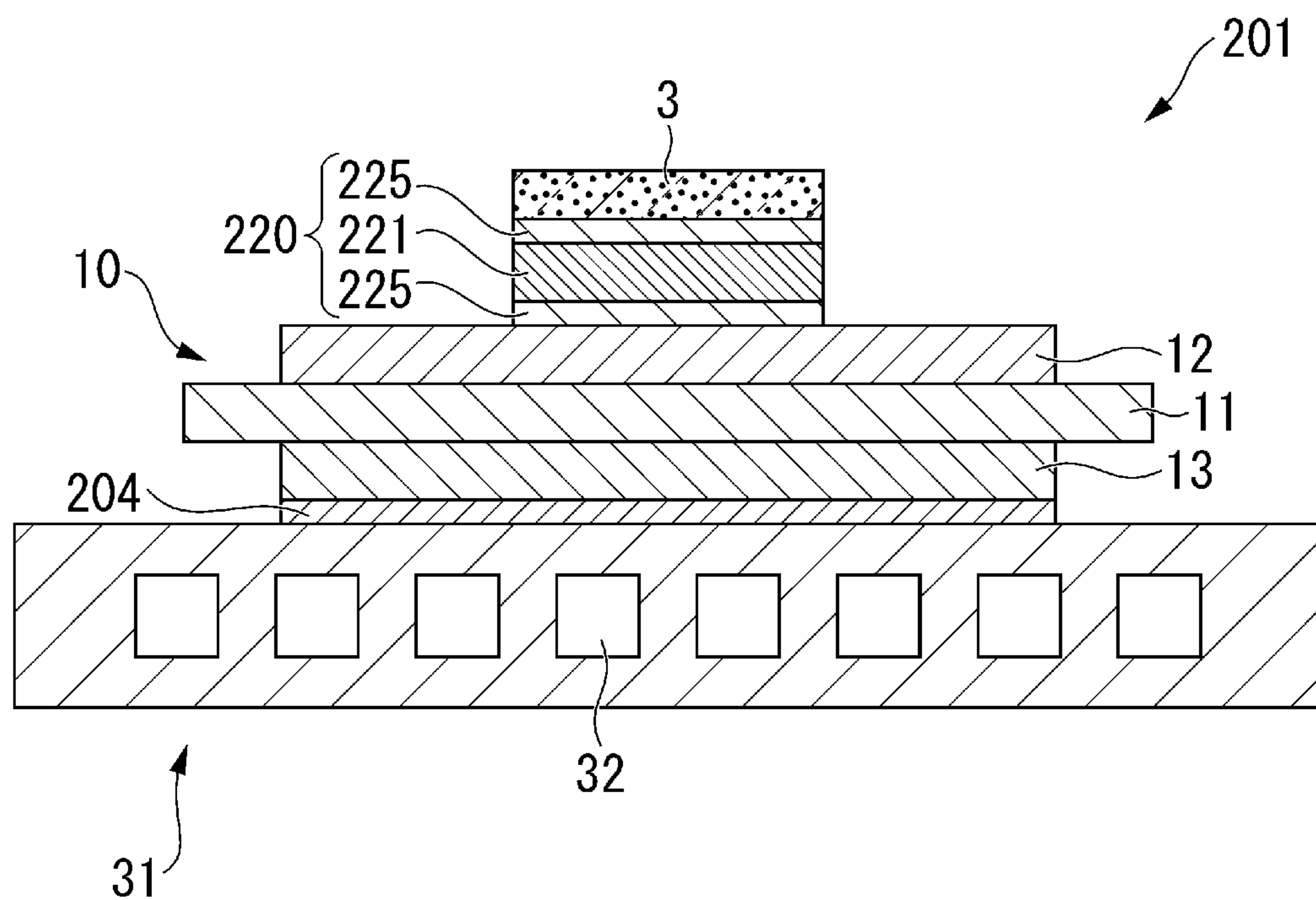
[図7]



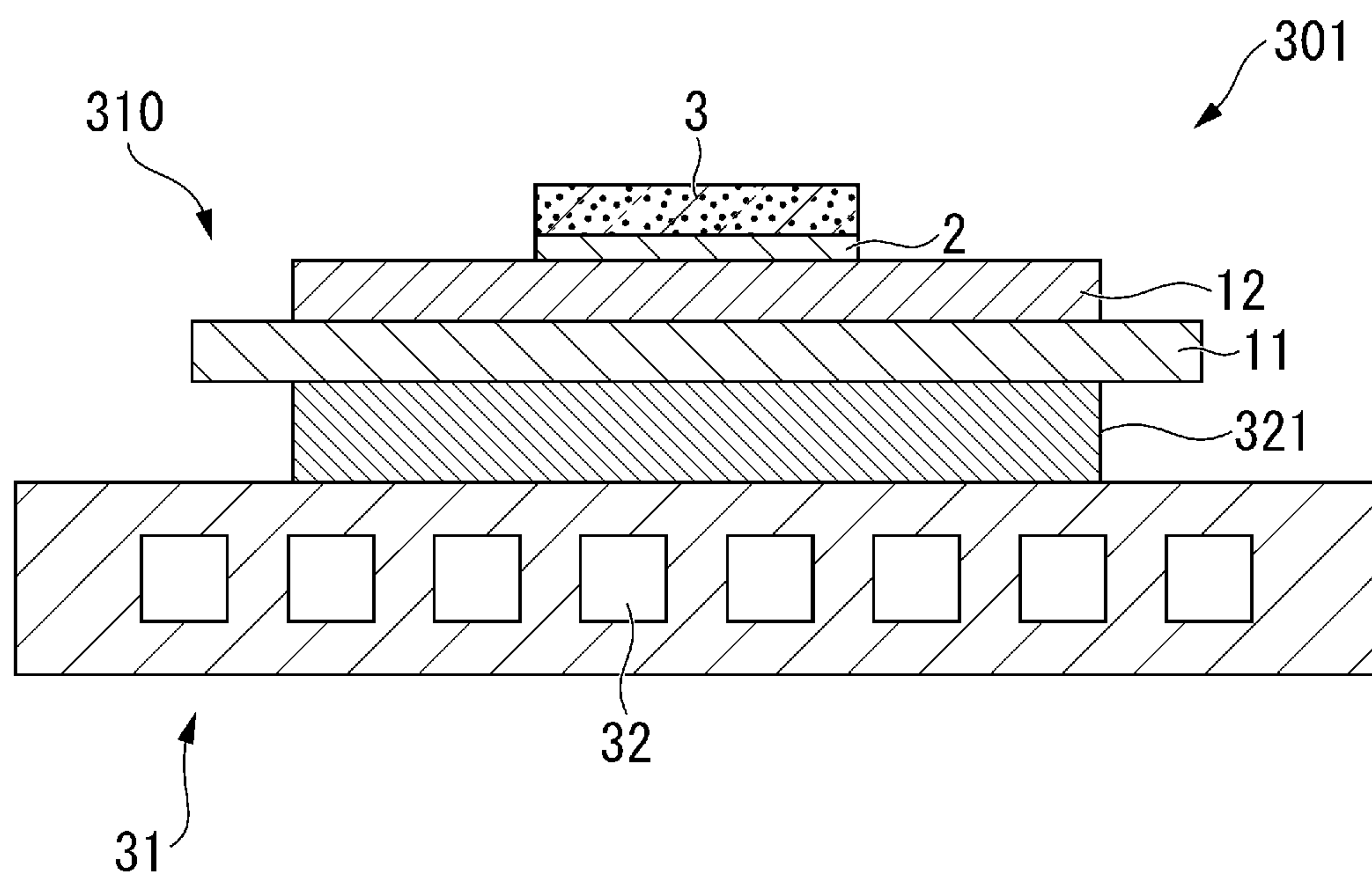
[図8]



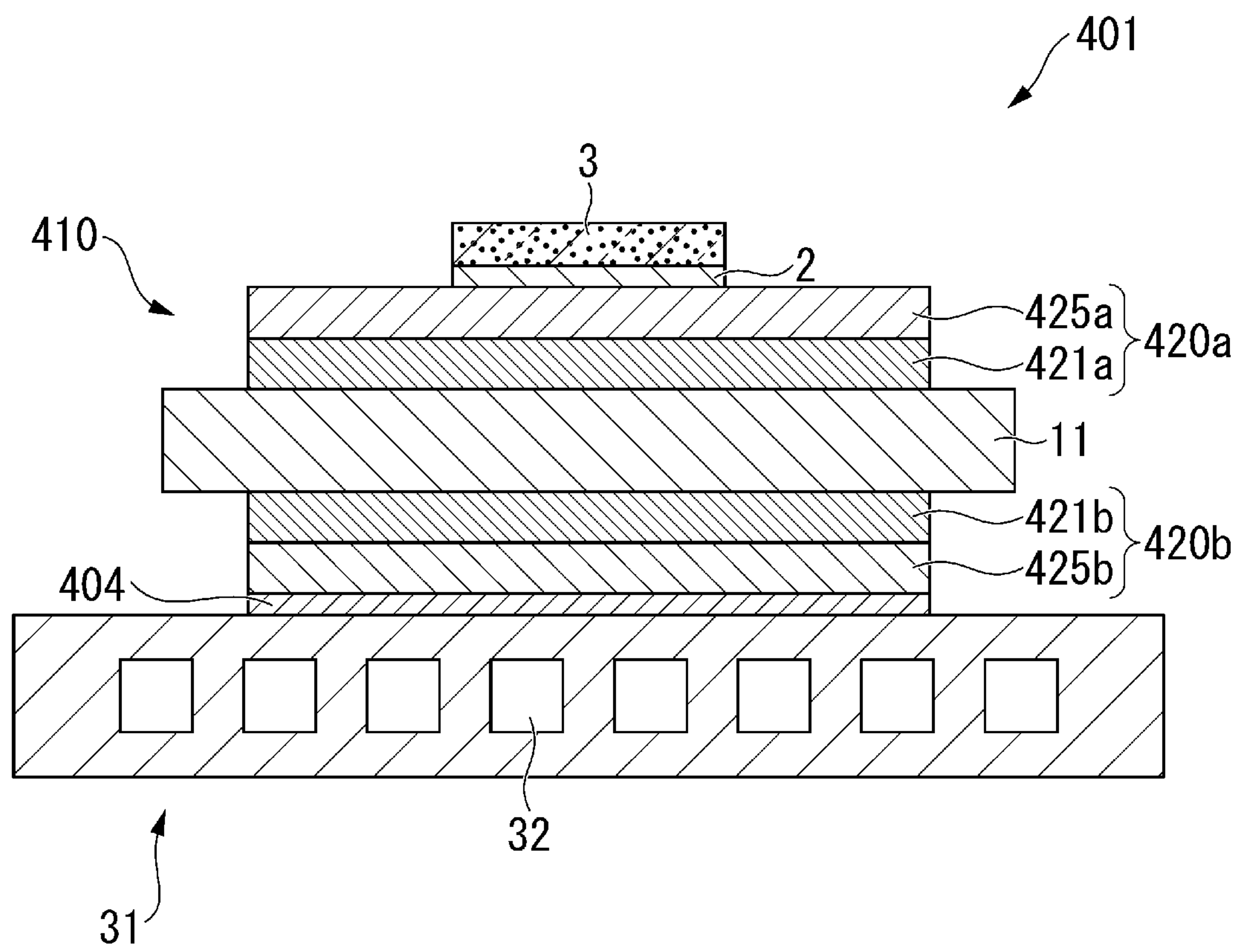
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 23/373(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 15/04(2006.01)i; C01B 32/182(2017.01)i; C01B 32/194(2017.01)i; C04B 37/00(2006.01)i; C04B 37/02(2006.01)i; H01L 23/36(2006.01)i

FI: H01L23/36 M; H01L23/36 D; C01B32/182; C01B32/194; C04B37/00 B; C04B37/02 B; B32B9/00 A; B32B15/04 z

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)

H01L23/373; B32B9/00; B32B15/04; C01B32/182; C01B32/194; C04B37/00; C04B37/02; H01L23/36

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.
A	WO 2010/087432 A1 (OCTEC INC.) 05 August 2010 (2010-08-05) paragraph [0010], fig. 1	1-5
A	JP 2015-532531 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 09 November 2015 (2015-11-09) paragraphs [0022]-[0032], fig. 1-2	1-5
A	JP 2018-518020 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 05 July 2018 (2018-07-05) paragraphs [0046]-[0061], fig. 1-2	1-5
A	JP 2010-46700 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 04 March 2010 (2010-03-04) paragraphs [0013]-[0038], fig. 1-2	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
09 February 2021 (09.02.2021)

Date of mailing of the international search report
16 February 2021 (16.02.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
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/JP2020/043747

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2010/087432 A1	05 Aug. 2010	EP 2393110 A1 paragraph [0010], fig. 1	
JP 2015-532531 A	09 Nov. 2015	US 2015/0253089 A1 paragraphs [0021]- [0031], fig. 1-2	
JP 2018-518020 A	05 Jul. 2018	WO 2014/052282 A1 CN 104813751 A US 2018/0159008 A1 paragraphs [0058]- [0073], fig. 1-2	
JP 2010-46700 A	04 Mar. 2010	WO 2016/186985 A1 KR 10-2018-0008522 A CN 107835915 A (Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/043747
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01L 23/373(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 15/04(2006.01)i; C01B 32/182(2017.01)i; C01B 32/194(2017.01)i; C04B 37/00(2006.01)i; C04B 37/02(2006.01)i; H01L 23/36(2006.01)i FI: H01L23/36 M; H01L23/36 D; C01B32/182; C01B32/194; C04B37/00 B; C04B37/02 B; B32B9/00 A; B32B15/04 Z		
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）） H01L23/373; B32B9/00; B32B15/04; C01B32/182; C01B32/194; C04B37/00; C04B37/02; H01L23/36		
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
A	W0 2010/087432 A1（株式会社オクテック）05.08.2010（2010 - 08 - 05） 段落[0010], 図1	1-5
A	JP 2015-532531 A（モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク） 09.11.2015（2015 - 11 - 09） 段落[0022]-[0032], 図1-2	1-5
A	JP 2018-518020 A（モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク） 05.07.2018（2018 - 07 - 05） 段落[0046]-[0061], 図1-2	1-5
A	JP 2010-46700 A（株式会社豊田中央研究所）04.03.2010（2010 - 03 - 04） 段落[0013]-[0038], 図1-2	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 09.02.2021		国際調査報告の発送日 16.02.2021
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） 平林 雅行 5F 6310 電話番号 03-3581-1101 内線 3516

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2010/087432	A1	05.08.2010	EP 2393110 A1 段落[0010], 図1	
JP	2015-532531	A	09.11.2015	US 2015/0253089 A1 段落[0021]-[0031], 図1-2 WO 2014/052282 A1 CN 104813751 A	
JP	2018-518020	A	05.07.2018	US 2018/0159008 A1 段落[0058]-[0073], 図1-2 WO 2016/186985 A1 KR 10-2018-0008522 A CN 107835916 A	
JP	2010-46700	A	04.03.2010	(ファミリーなし)	