

(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24日(24.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/125196 A1

(51) 国際特許分類:

<i>B22F 1/00</i> (2006.01)	<i>C22C 1/10</i> (2006.01)
<i>H01L 23/36</i> (2006.01)	<i>C01B 32/21</i> (2017.01)
<i>H01L 23/373</i> (2006.01)	<i>H05K 7/20</i> (2006.01)
<i>C22C 1/05</i> (2006.01)	<i>B22F 3/14</i> (2006.01)

(21) 国際出願番号 : PCT/JP2020/046847

(22) 国際出願日 : 2020年12月16日(16.12.2020)

(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 2019-227123	2019年12月17日(17.12.2019)	JP
特願 2020-133449	2020年8月6日(06.08.2020)	JP

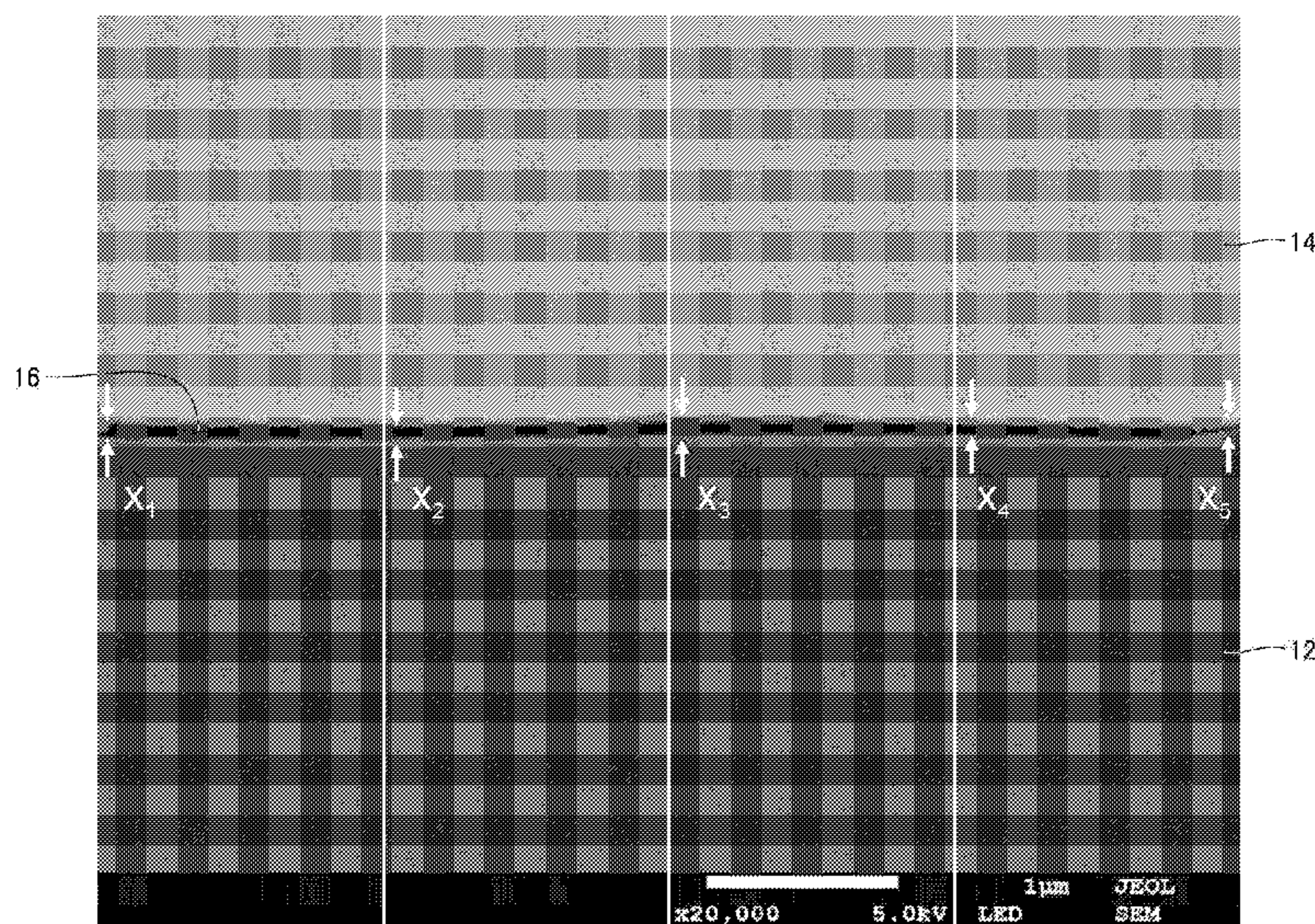
(71) 出願人: 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP). 株式会社アカネ(AKANE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7360082 広島県広島市安芸区船越南2丁目6番3号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 吉村 正文(YOSHIMURA Masafumi); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 稲森 太(INAMORI Dai); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 砂本 健市(SUNAMOTO Kenichi); 〒7360082 広島県広

(54) **Title:** GRAPHITE-COPPER COMPOSITE MATERIAL, HEATING MEMBER USING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING GRAPHITE-COPPER COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称 : 黒鉛-銅複合材料、それを用いたヒートシンク部材、および黒鉛-銅複合材料の製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** This graphite-copper composite material includes a copper layer having an average thickness of 15 μm or less and scale-like graphite particles stacked with the copper layer interposed therebetween, and is characterized by comprising (A) or (B) listed below. (A) The copper layer includes copper crystal grains having an average grain diameter of 2.8 μm , the mass fraction of Al is less than 0.02%, and the mass fraction of Si is less than 0.04%. (B) A gap at the

[続葉有]

島市安芸区船越南2丁目6番3号 株式会社アカネ内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: きさらぎ国際特許業務法人(KISARAGI ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町5番地6 あいおいニッセイ同和損保二番町ビル8階 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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

interface of the copper layer and the scale-like graphite particles is 150 nm or less.

(57) 要約: 平均厚みが $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の銅層と、前記銅層を介して積層された鱗片状黒鉛粒子とを含み、銅の体積分率が $3\sim 20\%$ の黒鉛-銅複合材料であって、下記 (A) または (B) を備えることを特徴とする黒鉛-銅複合材料である。(A) 前記銅層は、平均粒径が $2.8\ \mu\text{m}$ 以下の銅結晶粒を含有し、Al の質量分率は 0.02% 未満、Si の質量分率は 0.04% 未満である。(B) 前記銅層と前記鱗片状黒鉛粒子との界面の隙間が $150\ \text{nm}$ 以下である。

明 細 書

発明の名称：

黒鉛－銅複合材料、それを用いたヒートシンク部材、および黒鉛－銅複合材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、黒鉛－銅複合材料、それを用いたヒートシンク部材、および黒鉛－銅複合材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体機器の放熱部品用の材料には、高い熱伝導率が求められる。銅は、高い熱伝導率を有しているものの熱膨張率も高い。銅の高い熱伝導率を損なわずに熱膨張率を低下させ、低コストで得られる複合材料として、金属－黒鉛複合材料が提案されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1の金属－黒鉛複合材料は、高い冷却信頼性と低い線膨張係数を有することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2017-128802号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、近年IoT、AIや電気自動車など新しい技術の躍進により、より一層放熱に対する需要が増えている。具体的には、現行の $600\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上の $700\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度、更に $800\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度の放熱性が高く、安定した熱伝導率を備えた黒鉛－銅複合材料が有用と考えられる。

そこで、本発明は、より高く安定した熱伝導率を備えた黒鉛－銅複合材料、それを用いたヒートシンク部材、および黒鉛－銅複合材料の製造方法を提

供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記課題を解決するために検討を行った結果、前処理を施した所定の黒鉛粒子とメジアン径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の銅粒子とを原料として用いることによって、より高く安定した熱伝導率を備えた黒鉛－銅複合材料が得られることを見出した。

[0006] すなわち、本発明は、平均厚みが $1.5\mu\text{m}$ 以下の銅層と、前記銅層を介して積層された鱗片状黒鉛粒子とを含み、銅の体積分率が $3\sim 20\%$ の黒鉛－銅複合材料であって、下記（A）または（B）を備えることを特徴とする黒鉛－銅複合材料。

（A）前記銅層は、平均粒径が $2.8\mu\text{m}$ 以下の銅結晶粒を含有し、Alの質量分率は 0.02% 未満、Siの質量分率は 0.04% 未満である。

（B）前記銅層と前記鱗片状黒鉛粒子との界面の隙間が 150nm 以下である。

[0007] また、本発明は、前述の黒鉛－銅複合材料を用いたヒートシンク部材である。

[0008] さらに、本発明は、前述の黒鉛－銅複合材料の製造方法であって、黒鉛粒子に前処理を施して、厚みが $50\mu\text{m}$ 以下の鱗片状黒鉛粒子を得る工程と、前記鱗片状黒鉛粒子とメジアン径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の銅粒子とを混合して成形原料を得る工程と、前記成形原料を成形して得られた成形体を多軸通電焼結法により焼結する工程を備えることを特徴とする製造方法である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、より高く安定した熱伝導率を備えた黒鉛－銅複合材料、それを用いたヒートシンク部材、および黒鉛－銅複合材料の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]黒鉛粒子と銅層との界面の隙間の評価方法を説明する図である。

[図2]黒鉛粒子の薄層方法の一例を説明する図である。

[図3]黒鉛粒子の薄層方法の他の例を説明する図である。

[図4]多軸通電焼結装置を説明する模式図である。

[図5]冷却基板を説明する概略図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0012] <黒鉛－銅複合材料>

本発明の黒鉛－銅複合材料（以下、単に複合材料とも称する）は、鱗片状黒鉛粒子と銅粒子とを原料として得られた焼結体である。鱗片状黒鉛粒子は、平均厚みが $15\mu\text{m}$ 以下の銅層を介して積層されている。ここで、「銅層を介して」とは、鱗片状黒鉛粒子（以下、単に黒鉛粒子とも称する）が隣接する銅層により繋がっていることを意味する。すなわち、複合材料内の鱗片状黒鉛粒子は電氣的に連続している。

[0013] 銅層の平均厚みを $15\mu\text{m}$ 以下とすることで、鱗片状黒鉛粒子間に局所的に存在する銅の粗大層が減少する。銅は黒鉛より熱伝導率が低いことから、銅の粗大層が減少することで、高熱伝導率の複合材料が得られる。また、銅層の厚みは複合材料の銅の体積分率が減少することにより減少する。 $750\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上の高い熱伝導率を安定して得るためには、銅層の平均厚みは $11\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0014] 複合材料における銅の体積分率は、 $3\sim 20\%$ である。熱伝導率の高い黒鉛の含有率が $80\sim 97\%$ と高いので、本発明の複合材料の熱伝導率は非常に高い。銅は、複合材料におけるバインダーとして作用する。加工時における複合材料の破断を回避することを考慮すると、複合材料における黒鉛と銅との体積比（黒鉛：銅）は、 $80:20\sim 97:3$ が好ましい。 $750\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上の高熱伝導率と良好な加工性を確保するためには、体積比（黒鉛：銅）は、 $84:16\sim 95:5$ がより好ましい。複合材料における銅の体積分率は、製造する際の原料の配合割合によって調整することができる。

[0015] さらに本発明の複合材料は、下記（A）または（B）を備える。

(A) 銅層は、平均粒径が $2.8\mu\text{m}$ 以下の銅結晶粒を含有し、Alの質量分率は 0.02% 未満、Siの質量分率は 0.04% 未満である。

(B) 銅層と鱗片状黒鉛粒子との界面の隙間が 150nm 以下である。
それぞれについて、以下に説明する。

[0016] 銅層中の銅結晶粒の平均粒径は、例えば、後方散乱電子回折 (Electron Back Scatter Diffraction: EBSD) 解析の結晶方位マッピングデータから得られる結晶粒径分布より算出できる。熱伝導率や加工性の安定した複合材料を得るためには、銅結晶粒の平均粒径は $2.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに $2.1\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。後述するように、本発明の複合材料の製造には、メジアン径、つまり粒子径の小さい銅粒子が使用される。これによって、焼結後の複合材料における銅結晶粒の粒径を小さくすることができる。

[0017] 複合材料における不純物は、複合材料中の鱗片状黒鉛粒子の積層方向に垂直な断面 (積層断面) の 150 倍の倍率での走査型電子顕微鏡像におけるEDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 組成マッピングデータから確認できる。マッピングデータから算出したAlの質量分率は 0.02% 未満であり、Siの質量分率は 0.04% 未満である。より高熱伝導率で加工性の良好な複合材料を得るためには、Alの質量分率は 0.01% 未満であることが好ましく、Siの質量分率は 0.02% 未満であることが好ましい。

[0018] SiおよびAlは、熱伝導率の低い不純物である。こうした不純物の含有量が制限されているので、本発明の複合材料においては、銅層と黒鉛粒子との界面での熱伝導が妨げられることはない。また、SiやAlの塊に起因して、加工時にクラックが生じることも回避される。すなわち、本発明の複合材料は、所定の平均粒径の銅結晶粒を含有し、不純物の含有量が制限されていることが一つの特徴である。

[0019] あるいは、本発明の複合材料は、銅層と黒鉛粒子との界面の隙間が 150nm 以下である。本発明の複合材料の製造に使用する銅粒子は、メジアン径

、つまり粒子径が小さいことから、焼結後の複合材料における黒鉛粒子と銅層の界面の隙間を150nm以下にすることができる。より安定な熱伝導率と良好な加工性とを備えた複合材料とするために、黒鉛粒子と銅層の界面の隙間は100nm以下であることが好ましい。黒鉛粒子と銅層とが密接することにより、界面で生じる熱損失が減少し、それぞれの層が支えあうことで、加工時のクラックを抑制することができる。

[0020] 黒鉛粒子と銅層の界面は、測定視野において長さが $6.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ の界面を対象とする。黒鉛粒子と銅層の界面の隙間は、任意の5視野において等間隔5点で算出した層間の距離を平均した値である。例えば、黒鉛粒子と銅層の界面の隙間は、以下に記載する画像解析により算出することができる。

[0021] 複合材料における鱗片状黒鉛粒子の積層方向に垂直な断面（積層断面）を走査型電子顕微鏡により、20000倍の倍率で観察し、縦 $4.5 \mu\text{m}$ 、横 $6.0 \mu\text{m}$ の顕微鏡像を得る。長さが $6.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$ となる界面を任意に選択し、この界面が画像の左右の中央となるように調整する。図1に示すように、界面16の中から等間隔5点における黒鉛粒子12と銅層14との視野の縦方向の距離（ X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 ）を測定し、その平均値（ X_{av} ）を算出する。

無作為に選定した5視野において同様に層間の距離の平均値を算出し、その平均値を複合材料における黒鉛粒子と銅層の界面の隙間とすることができる。

[0022] 上記（A）および（B）のいずれの場合も、本発明の複合材料は、熱伝導率が $700 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることが好ましい。高出力の電子部品などに使用するためには、熱伝導率は $750 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上であることがより好ましい。熱伝導率は、焼結体中央部から所定寸法外径 $10 \text{ mm} \times$ 厚み 2.5 mm の試料を切り出し、レーザーフラッシュ法（JIS H 7801：2005）に準拠してNETZSCH社製LFA447を用いて測定し、5個の焼結体から切り出した試料の熱伝導率の平均を求めた値である。

[0023] また、熱伝導率の標準偏差は、好ましくは $50\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下であり、複合材料をより安定的に生産をするために、より好ましくは $33\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である。1つの装置で製造した5つの焼結体について測定した熱伝導率の標準偏差は、熱伝導率の安定性を示す。本発明の複合材料は、高く安定した熱伝導率を備えている。

[0024] 本発明の複合材料は、曲げ強度が 25 MPa 以上であることが好ましく、より機械的強度の必要な製品に使用するために、より好ましくは 30 MPa 以上である。曲げ強度の標準偏差は、 10 MPa 以下であることが好ましく、複合材料をより安定的に生産をするために、より好ましくは 5 MPa 以下である。本明細書における曲げ強度は、前述と同様の焼結体5個について三点曲げ測定（JIS R 1601：2008）を参考にして測定し、平均を求めた値である。5個の試料における曲げ強度の標準偏差は、曲げ強度の安定性を示す。このように、本発明の複合材料は、より高く安定した曲げ強度も備えている。

[0025] 加えて、本発明の複合材料は、熱膨張係数が $10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。ここで、熱膨張係数は 100°C における値である。既存品の銅より低い熱膨張係数を備えているので、本発明の複合材料は高温下での取り扱いが可能である。自動車などに使用される高温耐久性の求められる製品に使用できるため、本発明の複合材料の熱膨張係数は、 $4.5 \sim 7.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度であることがより好ましい。このように、本発明の複合材料は、より高く安定した熱伝導率、より高く安定した曲げ強度に加えて、より低い熱膨張率も備えている。

[0026] なお、複合材料の熱膨張係数は、JIS Z 2285：2003の光走査式測定に準拠した方法で測定することができる。線熱膨張率測定装置としては、品川白煉瓦（株）製 形式SL-2000Mを用いることができる。

[0027] <製造方法>

本発明の複合材料は、黒鉛粒子に前処理を施して所望の鱗片状黒鉛粒子を得、所定の銅粒子と混合して成形原料とし、これを成形して所定条件で焼結

して製造することができる。各工程について、以下に説明する。

（黒鉛前処理）

黒鉛粒子の前処理（以下、薄層化と称することがある）は、黒鉛粒子にせん断力を付与して厚みを低減することにより行われる。用いる黒鉛粒子は特に限定されないが、一般的には長辺が $2000\sim10\mu\text{m}$ 程度、厚みが $200\sim20\mu\text{m}$ 程度である。使用し得る黒鉛としては、例えば、+3299（伊藤黒鉛工業（株）製）等が挙げられる。

[0028] 前処理に当たっては、例えば、図2に示すように、黒鉛粒子23が載置される篩21と、黒鉛粒子23に当接して水平方向に往復移動可能な砥石22とを用いることができる。使用する篩21の目開きに応じて、得られる鱗片状黒鉛粒子の長辺の長さを選択することができる。篩21の目開きは、例えば $53\mu\text{m}$ 程度とすることができる。砥石22としては、荒砥石～中砥石が好ましく、砥粒としてアランダムや天然ダイヤを用いたものが好ましい。篩21上に黒鉛粒子23を配置し、砥石22を水平方向に往復移動させて、せん断力を付与することにより、黒鉛粒子23の厚みを低減する。

[0029] せん断力により内部に空洞が生じたものや、脆くて容易に崩れてしまうものは、篩21により除去される。その結果、得られる鱗片状黒鉛粒子の厚みを薄くし、密度が高められる。さらに、黒鉛粒子中の不純物が除去されて、純度の向上にもつながる。なお、処理に用いる砥粒のサイズや篩の目開きを変更することによって、種々のサイズの鱗片状黒鉛粒子を得ることができる。

[0030] 黒鉛粒子の前処理には、図3に示すように、2つの回転砥石30a、30bを用いることもできる。回転砥石30a、30bは、金属板31a、31bをそれぞれ有し、対向する面に、ダイヤモンド等の砥粒33a、33bが設けられている。砥粒33a、33bは、メッキ等の接合金属部材32a、32bにより固定され、処理対象となる黒鉛粒子23が、砥粒33a、33bの間に配置される。回転砥石30a、30bを用いて黒鉛粒子23に前処理を施した場合には、比較的小さく薄い鱗片状黒鉛粒子を、効率良く得るこ

とができる。

[0031] 上述したような前処理によって、厚みが $50\mu\text{m}$ 以下の鱗片状黒鉛粒子が得られる。ここで示す厚みは、前処理後の鱗片状黒鉛粒子 50 個の厚みの平均値である。鱗片状黒鉛粒子は複数の黒鉛片が重なった構造をもつ。鱗片状黒鉛粒子の厚みが小さいほど黒鉛粒子内の黒鉛片間の隙間が低減されて、熱伝導率および機械的特性が良好となる。鱗片状黒鉛粒子の厚みは、用いる黒鉛粒子および前処理の条件等によって調整することができる。

[0032] より高い熱伝導率と良好な加工性をもつ複合材料を得るために、鱗片状黒鉛粒子の厚みは、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このように前処理を施すことによって鱗片状黒鉛粒子の形状が固定される。例えば、目開きが $53\mu\text{m}$ の篩 21 を用いた場合には、長辺が $60\mu\text{m}$ 以上の鱗片状黒鉛粒子が得られる。

[0033] (銅粒子の準備)

銅粒子としては、体積基準のメジアン径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の銅粒子が用いられる。銅粒子のメジアン径は、 $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。メジアン径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の小さい銅粒子を用いることによって、安定した熱伝導率や加工性の複合材料が得られることが、本発明者らによって見出された。メジアン径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の銅粒子は、任意の方法により製造することができる。例えば、化学還元法や物理的製法によって、所望の銅粒子が得られる。

[0034] (混合)

前処理を施して得られた鱗片状黒鉛粒子と銅粒子とは、所定の割合で配合して、有機溶媒により湿式混合を行って成形原料を得る。原料の配合割合は、複合材料における黒鉛と銅との体積比、黒鉛：銅が、 $80:20\sim97:3$ となるように選択することが望まれ、熱伝導率と加工性の観点から、特に、 $74:16\sim95:5$ となるように選択することが好ましい。好適な有機溶媒としては、具体的にはトルエンやキシレンが挙げられる。

[0035] (焼結)

まず、少量（40 g 以下程度）の成形原料を所定の成形型に充填して、例えば油圧ハンドプレスを用いて3～15 MPa程度の圧力で圧粉する。成形型としては、例えば直径30 mmのSUS製型を用いることができる。成形原料の充填と圧粉とを繰り返して、所望の大きさの成形体を作製する。得られた成形体を、多軸通電焼結法により焼結することで、本発明の複合材料となる焼結体を得られる。

[0036] ここで、図4を参照して、多軸通電焼結装置の概略を説明する。図4に示す多軸通電焼結装置40は、成形体が収容されたカーボン製型44を、上下方向の加圧軸45a、45bと、水平方向の加熱軸（A）47a、47bおよび加熱軸（B）49a、49bとで真空容器42内に固定することができる。加熱軸（A）47a、47bと加熱軸（B）49a、49bとは、交互に通電できるように構成されている。加熱軸（A）は、矢印x1、x2の方向に通電され、加熱軸（B）は、矢印y1、y2の方向に通電される。

[0037] 多軸通電焼結装置40においては、加圧軸45a、45bと加熱軸47a、47b、49a、49bとが分離されている。具体的には、加圧軸45a、45bはz軸方向にあり、加熱軸（A）47a、47bはx軸方向、加熱軸（B）49a、49bはy軸方向にある。これにより、加圧と加熱とを独立して制御することが可能となることから、焼結部分の径方向において均一な温度分布が得られる。

[0038] 焼結にあたっては、成形体が収容されたカーボン製型44を真空容器42内に固定した後、真空容器42内を100 Pa以下、装置内の部品の酸化劣化を抑制するために、好ましくは50 Pa以下まで減圧する。次いで、まず加熱軸（A）47a、47bに通電して、650～750℃程度、好ましくは670～730℃程度に加熱する。

[0039] その後、加熱軸（B）49a、49bに切り替えて、930～980℃程度、好ましくは940～970℃程度に加熱する。さらに、上下方向の加圧軸45a、45bにより矢印z1方向および矢印z2方向に加圧する。この際の圧力は、10～100 MPa程度が好ましく、30～50 MPa程度が

より好ましい。

[0040] 多軸通電焼結法により均一な温度分布で焼結されるので、安定した品質の複合材料を製造することができる。しかも、上述したように、前処理を施して得られた所定の鱗片状黒鉛粒子と、メジアン径 $1.5\mu\text{m}$ 以下の銅粒子とを原料として用いたことから、より高く安定した熱伝導率、より高く安定した曲げ強度に加えて、より低い熱膨張係数を備えた複合材料が得られた。

[0041] 単体金属の焼結体の場合、粒子（メジアン）径の小さい金属粒子を使用し、焼結金属の結晶粒径を小さくすることにより界面抵抗が増大するため、熱伝導率が低下することが予想される。しかしながら、本発明の複合材料では、メジアン径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の銅粒子が鱗片状黒鉛粒子の間に入り込むことで、黒鉛粒子と銅層との界面に発生する空孔が減少し、界面の隙間が 150nm 以下に低減される。その結果、空孔や隙間による熱伝導率の妨げや機械的強度の劣化を抑制することができたものと考えられる。

[0042] 本発明の複合材料は、放熱板（ヒートシンク部材）として好適に用いることができる。ヒートシンク部材は、無線通信分野、電子制御分野、および光通信分野等の広範な分野で用いられている。用途としては、具体的には、パワー半導体モジュール、光通信モジュール、プロジェクター、ペルチェ冷却器、水冷クーラー、およびLED放熱ファン等が挙げられる。

[0043] 図5には、放熱板を用いた冷却基板の一例を示す。冷却基板55は、放熱板50と冷却層54とを備える。放熱板50は、応力緩衝層53上に順次積層された電気絶縁層52および配線層51を有する。配線層51の上面の搭載面51aには、半導体素子等の発熱性素子が搭載される。本発明の複合材料は、応力緩衝層53および配線層51のどちらか1つの層に用いることができる。

[0044] 放熱板50の搭載面51aに搭載された発熱性素子に発生した熱は、配線層51、電気絶縁層52、応力緩衝層53、および冷却層54に順次伝導し、冷却層54から放散される。本発明の複合材料は、高く安定した熱伝導率を備えているので、効率よく発熱性素子を冷却して、その温度を低下させる

ことができる。

実施例

[0045] 次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に制限されるものではない。

[0046] (実施例 1)

市販の黒鉛粒子に、図 2 を参照して説明した方法により前処理（薄層化）を施して、厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の鱗片状黒鉛粒子を得た。篩 21 の目開きは $53\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、砥石 22 は砥粒としてアランダムや天然ダイヤを使用した砥石を用いた。得られた鱗片状黒鉛粒子は、乾燥機で乾燥させた。一方、銅粒子としては、メジアン径が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の銅粒子を用意した。

[0047] 焼結後の銅の体積分率が 20% となるように、前処理を施して乾燥後の鱗片状黒鉛粒子 15.33 g と銅粒子 15.19 g と配合して、成形原料を得た。これら粉末は、溶媒としてのトルエン 50 mL とともに、250 mL のなす型フラスコに収容し、エバポレータにより、脱媒、混合を行った。

[0048] 直径 30 mm の SUS 型に 3 g の成形原料を投入し、油圧ハンドプレスを用いて 5 MPa の圧力で圧粉した。成形原料の投入、圧粉の作業を 10 回超える程度に繰り返した成形を行い、SUS 型から成形体を取り出した。

[0049] 取り出された成形体を円筒型カーボンの型に収容し、多軸通電焼結法により焼結した。カーボン製型 44 を、図 4 に示した多軸通電焼結装置 40 の真空容器 42 内に配置し、対角線上の 2 本の加熱軸 (A) 47 a、47 b と、2 本の加圧軸 45 a、45 b とで固定した。

真空容器 42 内をロータリーポンプで 5 Pa まで減圧し、装置電源の出力を上げて昇温させた。昇温により加熱軸 (A) 47 a、47 b で 700°C まで加熱した後、加熱軸 (B) 49 a、49 b に変更して 950°C まで加熱した。

[0050] 950°C に到達後、加圧軸 45 a、45 b により 50 MPa に加圧した。加圧によるシリンダーの変位が停止した後、30 秒間保持し、電源の出力を低下させて装置を冷却した。冷却後、装置からカーボン製型 44 を取り出し

て、型の中から円筒型の焼結体を得た。

同様の操作を5回行って5個の焼結体を作製し、実施例1の複合材料が得られた。

[0051] (実施例2)

焼結後の銅の体積分率が16%となるように成形原料を変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2の複合材料を製造した。

[0052] (実施例3)

焼結後の銅の体積分率が10%となるように成形原料を変更した以外は、実施例1と同様にして実施例3の複合材料を製造した。

[0053] (実施例4)

焼結後の銅の体積分率が5%となるように成形原料を変更した以外は、実施例1と同様にして実施例4の複合材料を製造した。

[0054] (実施例5)

前処理を施して厚みを30 μm 以下とした鱗片状黒鉛粒子を使用した以外は、実施例1と同様にして、実施例5の複合材料を製造した。

[0055] (比較例1)

銅粒子をメジアン径が2.0 μm の銅粒子に変更した以外は、実施例1と同様にして、比較例1の複合材料を製造した。

[0056] (比較例2)

焼結後の銅の体積分率が16%となるように成形原料を変更した以外は、比較例1と同様にして比較例2の複合材料を製造した。

[0057] (比較例3)

焼結後の銅の体積分率が10%となるように成形原料を変更した以外は、比較例1と同様にして比較例3の複合材料を製造した。

[0058] (比較例4)

焼結後の銅の体積分率が5%に変更した以外は比較例1と同様にして、比較例4の焼結体の製造を試みた。しかしながら、加工時に焼結体自体の破壊が生じ、複合材料は得られなかった。

[0059] (比較例 5)

市販の黒鉛粒子に前処理を行わずに用いた以外は比較例 1 と同様にして、比較例 5 の複合材料を製造した。

[0060] 実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 5 で用いた成形原料を、下記表 1 にまとめる。

[0061] [表1]

		鱗片状黒鉛粒子			銅粒子
		薄層化	厚み (μm)	長辺 (μm)	メジアン径 (μm)
実施例	1	有	50	300	1.5
	2	有	50	300	1.5
	3	有	50	300	1.5
	4	有	50	300	1.5
	5	有	30	300	1.5
比較例	1	有	50	300	2.0
	2	有	50	300	2.0
	3	有	50	300	2.0
	4	有	50	300	2.0
	5	無	70	300	1.5

[0062] 実施例および比較例の複合材料について、以下のように観察を行った。いずれも 5 個の複合材料について測定し、平均とした。

走査型電子顕微鏡による組織構造の確認とその画像解析から、黒鉛粒子と銅層の平均厚みを確認した。平均厚みの算出にあたっては、まず、黒鉛粒子の積層方向に垂直な断面（積層断面）の倍率 100 倍の電子顕微鏡像において、画像縦方向に 10 本のラインを引いた。ラインと黒鉛と銅の界面の交点から、画像内に存在しうる全ての黒鉛粒子と銅層の幅を測定し、黒鉛粒子の幅の最大値を黒鉛粒子の最大厚み、銅層の幅を平均した値を銅層の平均厚みとした。その結果を、下記表 2 にまとめる。参考として、体積分率は成形仕込み時の値を記載している。

[0063]

[表2]

		平均厚み(μm)		体積分率(%)	
		銅層	黒鉛粒子	銅	黒鉛
実施例	1	15	50	20	80
	2	11	50	16	84
	3	8	50	10	90
	4	5	50	5	95
	5	5	30	20	80
比較例	1	19	50	20	80
	2	17	50	16	84
	3	14	50	10	90
	5	14	70	20	80

[0064] また、EDS解析から、不純物であるAlとSiの質量分率を確認した。さらに、EBSD解析から、銅結晶粒の平均粒径を確認した。その結果を、下記表3にまとめる。

[0065] [表3]

		質量分率(wt%)		銅結晶粒の 平均粒径 (μm)
		Al	Si	
実施例	1	0.009	0.002	2.09
	2	0.001	0.011	1.98
	3	0.005	0.017	2.01
	4	0.001	0.005	1.95
	5	0.005	0.009	2.07
比較例	1	0.008	0.019	3.12
	2	0.006	0.002	2.85
	3	0.004	0.008	2.92
	5	0.020	0.040	1.89

[0066] 前処理を施さない厚みの大きな黒鉛粒子を用いた場合には、不純物の含有量を低減できないことが表3の結果に示されている（比較例5）。

[0067] さらに、走査型電子顕微鏡像による隙間解析を行って、黒鉛粒子と銅層との界面の隙間量を確認した。その結果を、下記表4にまとめる。

[0068] [表4]

	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	5
隙間 (nm)	32	51	45	121	83	162	180	176	225

[0069] 前処理を施さない厚みの大きな黒鉛粒子を用いた場合には、黒鉛粒子と銅

層の界面の隙間が225nmと大きくなることが表2の結果に示されている（比較例5）。

[0070] 物性値を測定するための試料は、次のように作製した。まず、実施例および比較例の複合材料の円筒中央から、縦方向に板を切り出した。この板を加工して、外径10mm×厚み2.5mmの熱伝導率測定用の試料を得た。熱伝導率の測定方向は、複合材料の積層方向に垂直な方向（加圧方向に垂直な方向）とする。

曲げ強度、および熱膨張係数測定用の試料は、前述と同様に円筒中央から切り出した板を、縦方向5mm、横方向25mm、厚み2mmに加工して得た。曲げ強度測定に関しては支点間距離を16mmとしたが、それ以外のそれぞれの測定方法は以下のとおりである。

熱伝導率：金属のレーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定方法：JIS H 7801：2005

曲げ強度：ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法：JIS R 1601：2008

熱膨張係数：金属材料の線膨張係数の測定方法：JIS Z 2285：2003

それぞれの測定は、5つの試料について行い、平均値および標準偏差を求めた。得られた結果を、下記表5にまとめる。

[0071] [表5]

		熱伝導率(W/(m・K))		曲げ強度(MPa)		熱膨張係数(100℃) ×10 ⁻⁶ /℃
		平均値	標準偏差	平均値	標準偏差	
実施例	1	788	25	36	2	6.2
	2	801	31	35	3	6.1
	3	813	30	32	3	5.0
	4	825	33	30	5	4.5
	5	799	28	38	3	6.5
比較例	1	790	52	32	4	6.5
	2	799	56	30	6	6.0
	3	810	62	25	7	5.5
	5	730	55	20	12	6.5

[0072] 上記表5に示されるように、実施例の複合材料は、熱伝導率が788W/

($\text{m} \cdot \text{K}$) 以上であり、その標準偏差は $33 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以下である。また、実施例の複合材料は、曲げ強度が 30 MPa 以上で、その標準偏差は 5 MPa 以下であり、熱膨張係数については、 $6.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以下の値が得られている。

実施例の複合材料は、前処理を施した所定の鱗片状黒鉛粒子とメジアン径が $1.5 \mu\text{m}$ 以下の銅粒子とを原料として用いて製造されたものであるので、所望の特性を全て備えることができた。

[0073] これに対し、メジアン径が $2.0 \mu\text{m}$ の銅粒子を用いた比較例 1 ～ 3 では、熱伝導率における標準偏差が $52 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上と大きい。焼結後の銅の体積分率が 5 % となるように、こうした銅粒子を配合した成形原料を用いた場合には、比較例 4 として示したとおり複合材料を製造できなかった。

所定の条件を満たさない黒鉛粒子を用いた場合には、熱伝導率の平均値は $700 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上が得られるが、その標準偏差は $55 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ にも及んでいる（比較例 5）。比較例 5 に示されるように、前処理を施さない黒鉛粒子（厚み $70 \mu\text{m}$ ）を用いた場合には、不純物（ Al , Si ）を低減することができない。しかも、黒鉛粒子と銅層の界面の隙間が大きくなって、 150 nm 以下とすることができないことが、比較例 5 からわかる。

符号の説明

[0074] 12…黒鉛粒子 14…銅層 16…界面
 21…篩 22…砥石 23…黒鉛粒子 30a, 30b…砥石
 31a, 31b…金属板 32a, 32b…接合用金属部材 33a,
 33b…砥粒
 40…多軸通電焼結装置 42…真空容器 44…カーボン製型
 45a, 45b…加圧軸 47a, 47b…加熱軸 49a, 49b…
 加熱軸
 50…放熱板 51…配線層 52…電気絶縁層 53…応力緩衝層
 54…冷却層
 55…冷却基板

請求の範囲

[請求項1] 平均厚みが $15\ \mu\text{m}$ 以下の銅層と、前記銅層を介して積層された鱗片状黒鉛粒子とを含み、銅の体積分率が $3\sim 20\%$ の黒鉛－銅複合材料であって、下記（A）または（B）を備えることを特徴とする黒鉛－銅複合材料。

（A）前記銅層は、平均粒径が $2.8\ \mu\text{m}$ 以下の銅結晶粒を含有し、Al の質量分率は 0.02% 未満、Si の質量分率は 0.04% 未満である。

（B）前記銅層と前記鱗片状黒鉛粒子との界面の隙間が $150\ \text{nm}$ 以下である。

[請求項2] 前記鱗片状黒鉛粒子の積層方向に垂直な方向での熱伝導率が $700\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であり、熱伝導率の標準偏差が $50\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下である請求項1記載の黒鉛－銅複合材料。

[請求項3] 曲げ強度が $25\ \text{MPa}$ 以上であり、曲げ強度の標準偏差が $5\ \text{MPa}$ 以下である請求項2記載の黒鉛－銅複合材料。

[請求項4] 熱膨張係数が $10\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である請求項3記載の黒鉛－銅複合材料。

[請求項5] 前記鱗片状黒鉛粒子は、厚みが $30\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1～4のいずれかに記載の黒鉛－銅複合材料。

[請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の黒鉛－銅複合材料を用いたヒートシンク材。

[請求項7] 請求項1記載の黒鉛－銅複合材料の製造方法であって、

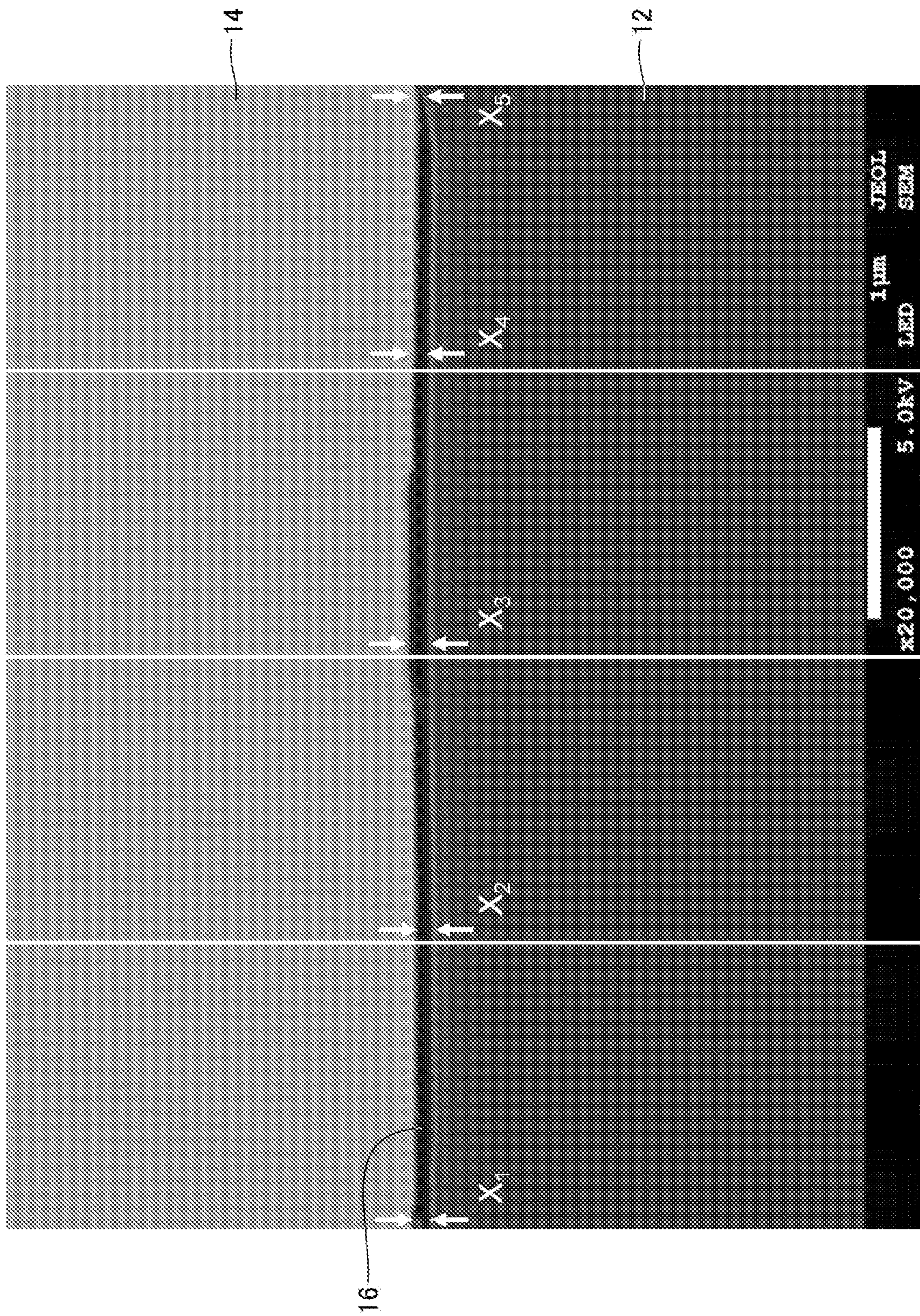
黒鉛粒子に前処理を施して、厚みが $50\ \mu\text{m}$ 以下の鱗片状黒鉛粒子を得る工程と、

前記鱗片状黒鉛粒子とメジアン径が $1.5\ \mu\text{m}$ 以下の銅粒子とを混合して成形原料を得る工程と、

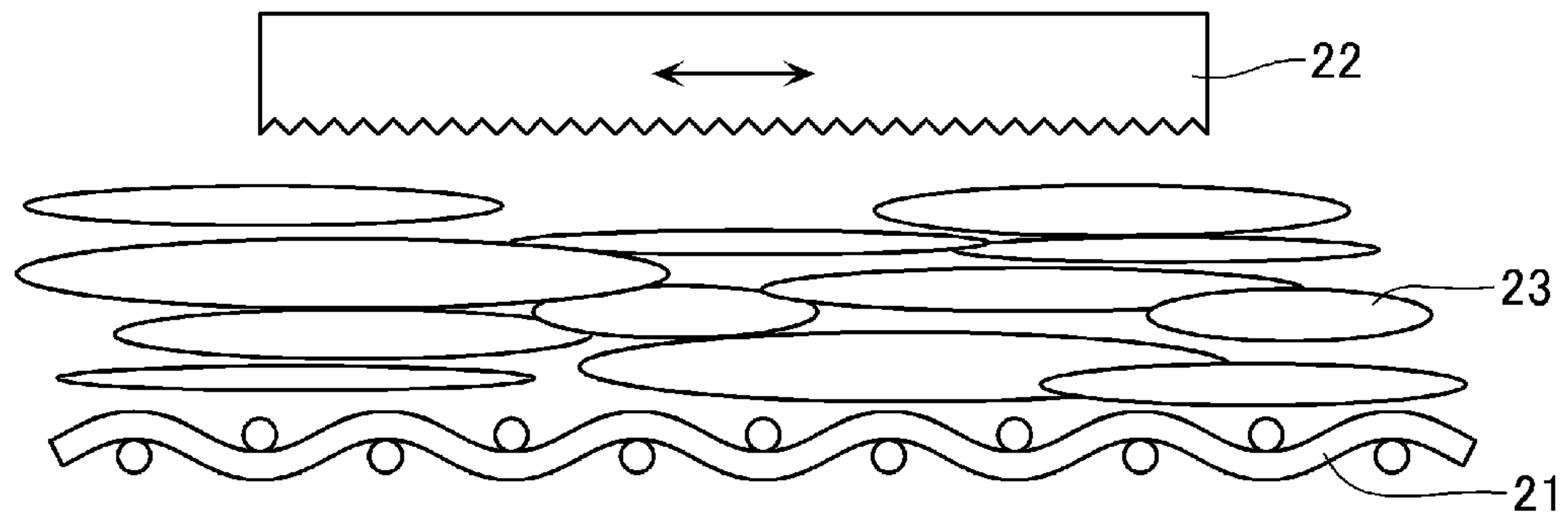
前記成形原料を成形して得られた成形体を多軸通電焼結法により焼結する工程と

を備えることを特徴とする製造方法。

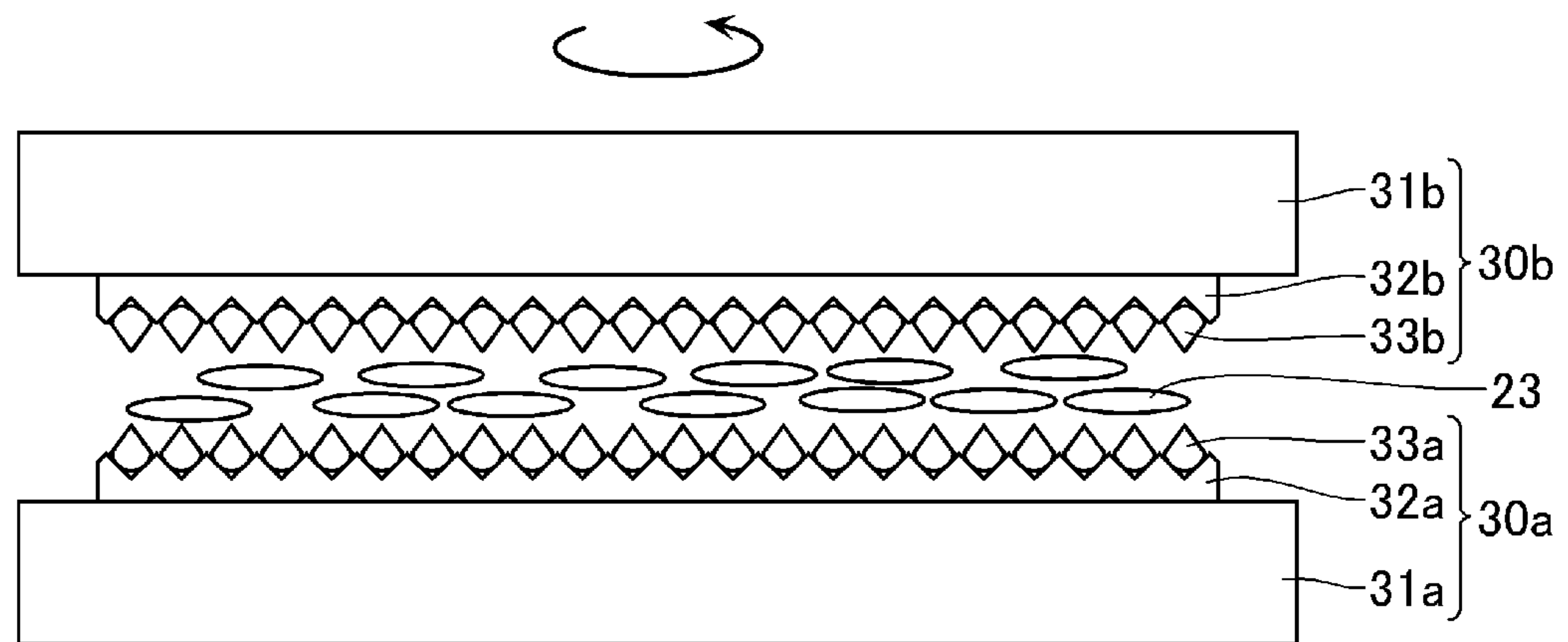
[図1]



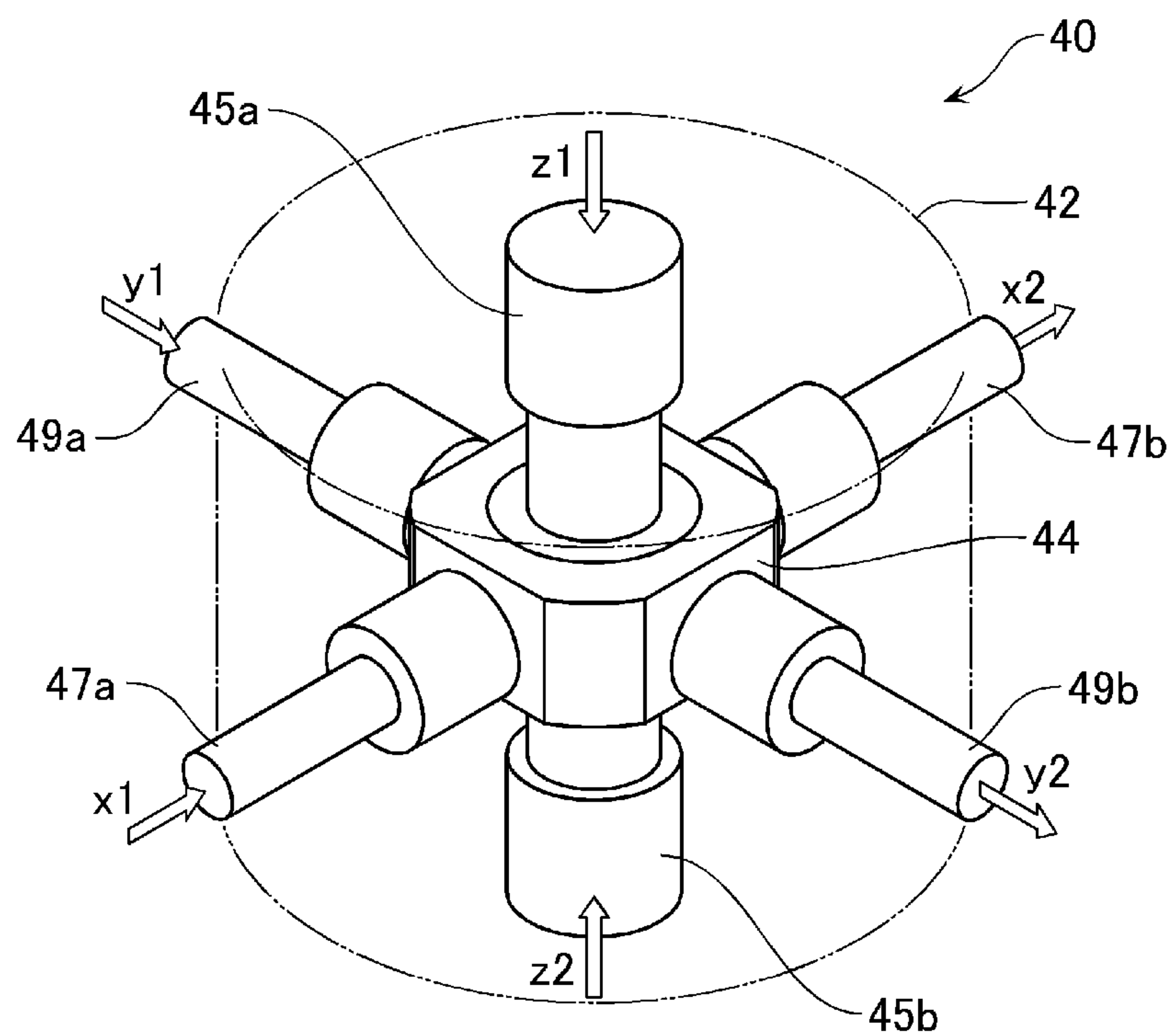
[図2]



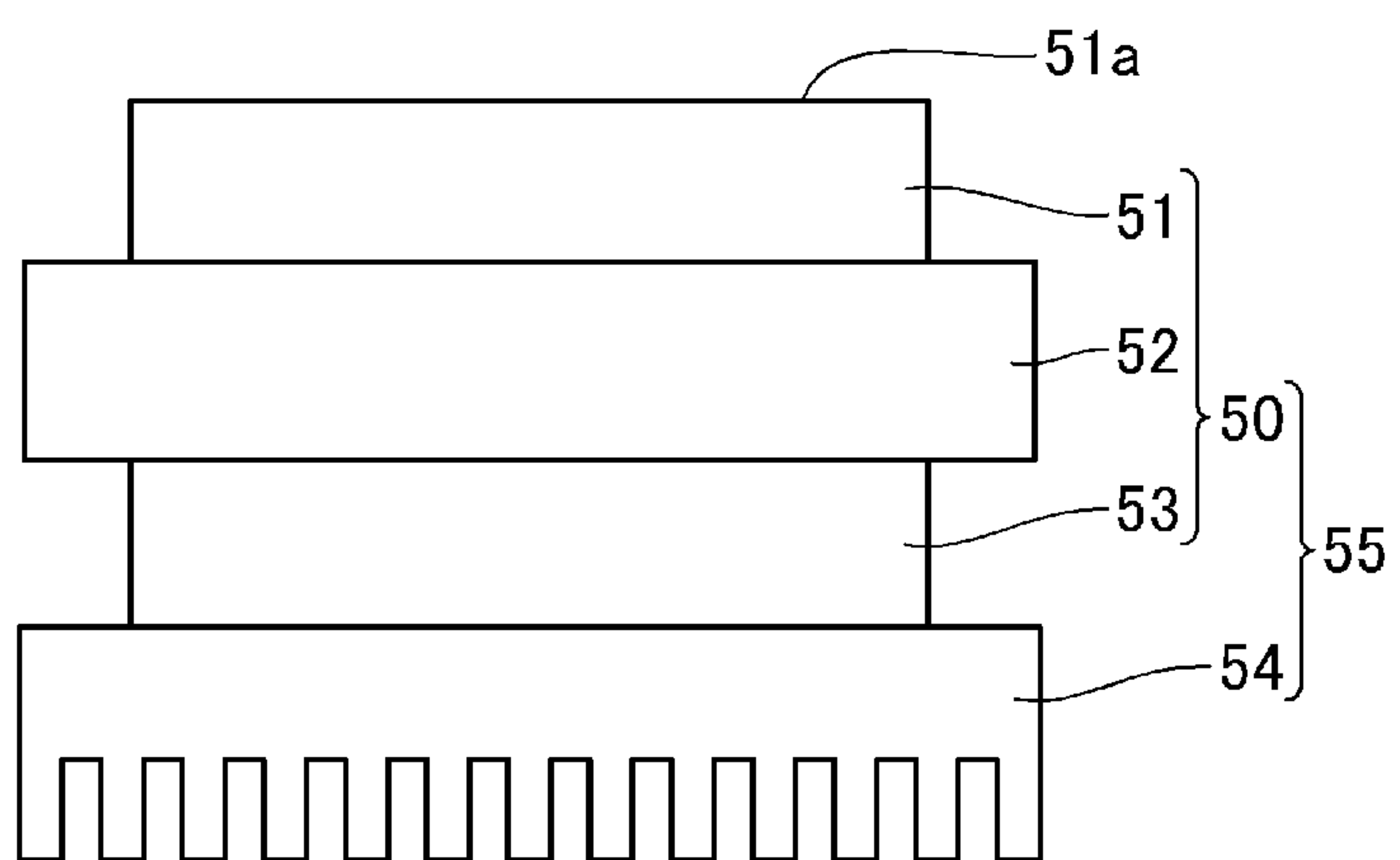
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/046847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 1/00(2006.01)i; H01L 23/36(2006.01)i; H01L 23/373(2006.01)i; C22C 1/05(2006.01)i; C22C 1/10(2006.01)i; C01B 32/21(2017.01)i; H05K 7/20(2006.01)i; B22F 3/14(2006.01)i

FI: C22C1/10 E; H05K7/20 D; H01L23/36 D; H01L23/36 M; C01B32/21; C22C1/05 R; B22F1/00 L; B22F3/14 101C

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)

B22F1/00; B22F3/14; H01L23/36; H01L23/373; C22C1/05; C22C1/10; C01B32/21; H05K7/20; C22C9/00-9/10

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.
X	JP 10-168502 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 23 June 1998	1-6
Y	(1998-06-23) claims, paragraphs [0004], [0009]-	1-6
A	[0016], [0020], [0029], table 1, example 3	7
Y	JP 2019-26884 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 21 February 2019 (2019-02-21) claims, paragraphs [0012], [0020], [0041], fig. 1, 2	1-6
Y	JP 2014-118621 A (SANYO SPECIAL STEEL CO., LTD.) 30 June 2014 (2014-06-30) paragraphs [0007], [0017], [0021]-[0023], table 1, no. 1	1-6
Y	WO 2019/066543 A1 (INDONG ADVANCED MATERIALS, INC.) 04 April 2019 (2019-04-04) paragraphs [0071]-[0073]	1-6
Y	JP 2010-67842 A (AM TECHNOLOGY KK) 25 March 2010 (2010-03-25) claims, paragraph [0017]	1-6



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

International application No.

PCT/JP2020/046847

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-155252 A (AKANE KK) 07 September 2017 (2017-09-07) paragraph [0003]	7
A	JP 62-207832 A (KOBE STEEL, LTD.) 12 September 1987 (1987-09-12) claims, table 2	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/046847

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 10-168502 A	23 Jun. 1998	(Family: none)	
JP 2019-26884 A	21 Feb. 2019	(Family: none)	
JP 2014-118621 A	30 Jun. 2014	WO 2014/097860 A1 paragraphs [0009], [0016], [0025]- [0027], table 1, no. 1	
WO 2019/066543 A1	04 Apr. 2019	TW 201430148 A JP 2020-535662 A paragraphs [0039]- [0040]	
JP 2010-67842 A	25 Mar. 2010	CN 111149442 A KR 10-1835385 B1 US 2011/0259570 A1 claims, paragraphs [0024]-[0025]	
JP 2017-155252 A	07 Sep. 2017	WO 2010/030307 A1	
JP 62-207832 A	12 Sep. 1987	KR 10-2011-0085978 A (Family: none)	
		(Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2020/046847
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B22F 1/00(2006.01)i; H01L 23/36(2006.01)i; H01L 23/373(2006.01)i; C22C 1/05(2006.01)i; C22C 1/10(2006.01)i; C01B 32/21(2017.01)i; H05K 7/20(2006.01)i; B22F 3/14(2006.01)i FI: C22C1/10 E; H05K7/20 D; H01L23/36 D; H01L23/36 M; C01B32/21; C22C1/05 R; B22F1/00 L; B22F3/14 101C		
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）） B22F1/00; B22F3/14; H01L23/36; H01L23/373; C22C1/05; C22C1/10; C01B32/21; H05K7/20; C22C9/00-9/10		
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
X	JP 10-168502 A（大阪瓦斯株式会社）23.06.1998（1998 - 06 - 23） 特許請求の範囲、段落0004、0009 - 0016、0020、0029、表 1の実施例3	1-6
Y		1-6
A		7
Y	JP 2019-26884 A（昭和電工株式会社）21.02.2019（2019 - 02 - 21） 特許請求の範囲、段落0012、0020、0041、図1、2	1-6
Y	JP 2014-118621 A（山陽特殊製鋼株式会社）30.06.2014（2014 - 06 - 30） 段落0007、0017、0021 - 0023、表1のNo. 1	1-6
Y	W0 2019/066543 A1（INDONG ADVANCED MATERIALS, INC.）04.04.2019（2019 - 04 - 04） 段落0071 - 0073	1-6
Y	JP 2010-67842 A（株式会社エー・エム・テクノロジー）25.03.2010（2010 - 03 - 25） 特許請求の範囲、段落0017	1-6
☒ 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） 河口 展明 4E 3770 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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	JP 2017-155252 A (株式会社アカネ) 07.09.2017 (2017 - 09 - 07) 段落 0 0 0 3	7
A	JP 62-207832 A (株式会社神戸製鋼所) 12.09.1987 (1987 - 09 - 12) 特許請求の範囲、表 2	1-6

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	10-168502	A	23.06.1998	(ファミリーなし)	
JP	2019-26884	A	21.02.2019	(ファミリーなし)	
JP	2014-118621	A	30.06.2014	WO 2014/097860 A1 段落 0 0 0 9、0 0 1 6、 0 0 2 5－0 0 2 7、表 1 の N o. 1 TW 201430148 A	
WO	2019/066543	A1	04.04.2019	JP 2020-535662 A 段落 0 0 3 9－0 0 4 0 CN 111149442 A KR 10-1835385 B1	
JP	2010-67842	A	25.03.2010	US 2011/0259570 A1 特許請求の範囲、段落 0 0 2 4－0 0 2 5 WO 2010/030307 A1 KR 10-2011-0085978 A	
JP	2017-155252	A	07.09.2017	(ファミリーなし)	
JP	62-207832	A	12.09.1987	(ファミリーなし)	