(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
2014 年 3 月 13 日(13.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/038230 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/18 (2006.01) *C03C 14/00* (2006.01)
C03C 3/064 (2006.01) *C04B 35/565* (2006.01)
C03C 3/066 (2006.01) *C04B 35/581* (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01) *C04B 35/584* (2006.01)
C03C 3/093 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058824

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013)

(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 2012-198985 2012 年 9 月 10 日(10.09.2012) JP

(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 矢野 信介(YANO Shinsuke); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 田中 孔浩(TANAKA Yoshihiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 七瀧 努(NANATAKI Tsutomu); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 山口 浩文(YAMAGUCHI Hirofumi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 下河 夏己(SHIMOGAWA Natsumi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 大平 直人(OHIRA Naoto); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人プロスペック特許事務所(PROSPEC PATENT FIRM); 〒4530801 愛知県名古屋市中村区太閤三丁目１番１８号 名古屋ＫＳビル１２階 Aichi (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）
— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

(54) **Title**: GLASS-CERAMIC COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称 : ガラス－セラミックス複合材料

(57) **Abstract**: [Problem] To provide a readily achievable technology capable of exhibiting an improvement effect over conventional thermal conductivity by the addition of a non-oxide compound crystal phase (filler particles) and of sufficiently increasing the thermal conductivity of a glass-ceramic composite material. [Solution] A glass-ceramic composite material in which unintentional reactions between the non-oxide compound crystal phase and the glass phase are suppressed and which exhibits an improvement effect over the conventional thermal conductivity of the non-oxide compound crystal phase, as a result of increasing the amount of an aluminum oxide (Al_2O_3) component in the glass phase of a glass-ceramic composite material, under conditions in which at least a prescribed amount of at least either a zinc oxide (ZnO) component or a magnesium oxide (MgO) component is present.

(57) 要約: 【課題】非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による本来の熱伝導率向上効果を発揮させ、ガラス－セラミックス複合材料の熱伝導率を十分に高めることを可能とする、容易に実施可能な技術を提供する。 【解決手段】ガラス－セラミックス複合材料を構成するガラス相において、酸化亜鉛（ＺｎＯ）成分又は酸化マグネシウム（ＭｇＯ）成分の少なくとも何れか一方が所定量以上存在する条件下において、酸化アルミニウム（Al_2O_3）成分を増量することにより、非酸化物系化合物結晶相とガラス相との間での意図せぬ反応を抑制して、非酸化物系化合物結晶相の本来の熱伝導率向上効果を発揮させる。

WO 2014/038230 A1

明　細　書

発明の名称 ： ガラスーセラミックス複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、ガラスーセラミックス複合材料に関する。より詳細には、本発明は、高い熱伝導率を有し、低温同時焼成用途に好適なガラスーセラミックス複合材料に関する。

背景技術

[0002] 例えば、半導体パッケージ、多層配線基板等に適用される配線基板においては、配線を構成する導体の電気抵抗の低減による損失の抑制、及び半導体素子から発生する熱の増大に対応する耐熱性の向上が重要な課題となっている。前者に対する対応策としては、例えば、金、銀、銅、及びこれらの金属を含む合金等の低抵抗金属（良導体）を導体として使用することが広く行われている。一方、後者に対する対応策としては、樹脂を基材とする樹脂基板に代えて、セラミックスを基材とするセラミック基板を使用することが広く行われている。

[0003] かかるセラミック基板においては、上記のように、表面電極及び内層配線を構成する導体が、例えば、金、銀、銅、及びこれらの金属を含む合金等の低抵抗金属（良導体）を含んでなる。これにより、かかるセラミック基板においては、例えば、半導体パッケージの高性能化等を目的として、高度に微細化された内層配線を配設する場合であっても、配線の電気抵抗の増大を抑制して、当該セラミック基板を使用する半導体パッケージにおける抵抗損失を低減することができる。

[0004] ところで、上記のように配線の電気抵抗の増大を抑制することを目的として使用される金、銀、銅、及びこれらの金属を含む合金等の低抵抗導体は、他の金属と比較して、相対的に低い融点を有する。このような低い融点を有する金属を含んでなる導体パターン（配線）が埋設された誘電体材料のシート（誘電体層からなる基材）を当該金属の融点以上の温度において同時に焼

成すると、当該金属が融解し、導体パターンの所望の形状を維持することが困難となる虞がある。従って、かかる低抵抗導体を表面電極及び内層配線を構成する導体として使用する場合、使用される低抵抗導体の融点未満の温度において焼成することができるセラミックを使用することが望ましい。

[0005] 尚、上記のように、使用される低抵抗導体の融点未満の温度において焼成することができるセラミックとしては、所謂「低温焼成基板材料（ＬＴＣＣ：Ｌｏｗ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｃｏ－ｆｉｒｅｄ Ｃｅｒａｍｉｃｓ）を使用することが望ましい。ＬＴＣＣを使用することにより、上述のように相対的に低い融点を有する低抵抗導体である金、銀、銅、及びこれらの金属を含む合金等を導体として使用しても、当該金属が融解し、導体パターンの所望の形状を維持することが困難となる虞を低減することができる。

[0006] ところで、例えば、損失改善策として、従来使用されてきたシリコン（Ｓｉ）ウェーハに代えて広く使用されつつある、シリコンカーバイド（炭化珪素）（ＳｉＣ）ウェーハ及び／又は窒化ガリウム（ＧａＮ）ウェーハを使用するパワー半導体素子（例えば、ＳｉＣ－ＭＯＳＦＥＴ、ＧａＮ－ＨＥＭＴ等）は、従来のＳｉウェーハを使用するパワー半導体素子と比較して、より高い温度での作動が可能であるという特徴を有している。これにより、従来のＳｉウェーハを使用するパワー半導体素子においては必須であった冷却機構（例えば、ヒートシンク、水冷機構等）を大幅に簡略化することができる。その結果、これらの新しいタイプのウェーハを使用することにより、パワーモジュールの小型軽量化を図ることもできる。

[0007] しかしながら、上記のような新しいタイプのウェーハの使用に伴うパワーモジュールの作動温度の上昇及び小型軽量化並びに冷却機構の簡略化により、パワー半導体素子周辺の温度は従来に比べて上昇していることから、従来よりも更に高い耐熱性のみならず、より高い熱伝導性をも有するセラミック基板に対する要求が益々高まっている。

[0008] かかる要求を受け、当該技術分野においては、例えば、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）粒子、炭化珪素（ＳｉＣ）粒子等の高い熱伝導性を有する粒子（

高熱伝導性粒子）を、例えば、金、銀、銅、及びこれらの金属を含む合金等の低抵抗金属（良導体）からなる内層配線を有するセラミック基板の基材を構成するガラスーセラミックス複合材料に、フィラー粒子として添加することが提案されている（例えば、特許文献１乃至８を参照）。

[0009] また、基材の強度及び熱伝導率を効果的に高めることを目的として、ガーナイト（$ZnAl_2O_4$）及び／又はスピネル（$MgAl_2O_4$）等のスピネル系化合物結晶相並びに窒化アルミニウム（ＡＩＮ）、窒化珪素（Si_3N_4）、炭化珪素（ＳｉＣ）、及び窒化硼素（ＢＮ）の群から選ばれる少なくとも１種の非酸化物系化合物結晶相を、酸化珪素（SiO_2）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、及び酸化硼素（B_2O_3）を主成分とするガラス相中に含有させることが提案されている（例えば、特許文献９を参照）。

[0010] 上述のように、当該技術分野においては、例えば、窒化アルミニウム（ＡＩＮ）等の非酸化物系化合物結晶相をフィラー粒子としてガラスーセラミックス複合材料に添加することにより、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を高める多種多様な技術が提案されている。にもかかわらず、これらの従来技術によっても、十分な熱伝導率を有するガラスーセラミックス複合材料の実用化は未だに達成されていないのが実情である。

[0011] 十分な熱伝導率を有するガラスーセラミックス複合材料の実用化を妨げている原因としては、例えば、窒化アルミニウム（ＡＩＮ）等の非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との反応が挙げられる。当該反応が起こると、非常に高い熱伝導率（約１７０～２００Ｗ／ｍ・℃）を有する非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）が消費され、低い熱伝導率（具体的には、スピネル系化合物結晶相の場合は約２０～２５Ｗ／ｍ・℃、ムライト、コージェライト、及び珪酸マグネシウム等の珪酸塩系酸化物の場合は約２～５Ｗ／ｍ・℃）を有する結晶が生成する。その結果、非常に高い熱伝導率を有する非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）を添加しても、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を十分に高める効果が上記反応により抑制

されてしまう。

[0012] そこで、当該技術分野においては、ＬＴＣＣにおいて、特定の希土類成分を必須の構成要素としてガラス相に含有させることにより、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との反応を抑制することが提案されている（例えば、特許文献１０を参照）。しかしながら、希土類の生産地は限られており、供給及び価格の安定性において不安がある。

[0013] 従って、当該技術分野においては、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による本来の熱伝導率向上効果を発揮させ、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を十分に高めることを可能とする、容易に実施可能な技術に対する要求が存在する。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開平０２－２２１１６２号公報

特許文献2：特開平０４－２５４４７７号公報

特許文献3：特開平０６－０１６４７７号公報

特許文献4：特開２００１－３４２０６３号公報

特許文献5：特開２００２－３４８１７２号公報

特許文献6：特開２００３－０７３１６２号公報

特許文献7：特開２００３－１３７６５７号公報

特許文献8：特表２００５－５３３７４４号公報

特許文献9：特開２００２－０５３３６９号公報

特許文献10：特開２００３－０９５７４６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 上述のように、当該技術分野においては、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による本来の熱伝導率向上効果を発揮させ、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を十分に高めることを可能とする、容易に実施

可能な技術に対する要求が存在する。

[0016] 本発明は、かかる要求に応えるために為されたものである。より具体的には、本発明は、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による本来の熱伝導率向上効果を発揮させ、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を十分に高めることを可能とすることを１つの目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明の上記１つの目的は、

酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）の少なくとも一方、酸化珪素（SiO_2）、及び酸化硼素（B_2O_3）を主成分として含んでなるガラス相と、

窒化アルミニウム（ＡｌＮ）、炭化珪素（ＳｉＣ）、及び窒化珪素（Si_3N_4）の群から選ばれる少なくとも１種の非酸化物系化合物結晶相と、

を焼成してなるガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対して、

酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が１２質量％以上であり且つ４０質量％以下であり、

酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１２質量％以上であるか又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が８質量％以上であり、且つ酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が何れも４０質量％以下であり、

酸化珪素（SiO_2）の配合率が１５質量％以上であり且つ６０質量％以下であり、

前記ガラス相及び前記非酸化物系化合物結晶相の合計量に対して、

前記非酸化物系化合物結晶相の配合率が２０質量％以上であり且つ６０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料によって達成される。

発明の効果

[0018] 本発明に係るガラスーセラミックス複合材料によれば、特殊な材料等を必要とすること無く、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による

本来の熱伝導率向上効果を発揮させ、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を十分に高めることを可能とすることができる。

発明を実施するための形態

[0019] 前述のように、本発明は、特殊な材料等を必要とすること無く、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による本来の熱伝導率向上効果を発揮させ、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を十分に高めることを可能とすることを１つの目的とする。

[0020] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、ガラスーセラミックス複合材料を構成するガラス相において、酸化亜鉛（ＺｎＯ）成分又は酸化マグネシウム（ＭｇＯ）成分の少なくとも何れか一方が所定量以上存在する条件下において、酸化アルミニウム（Al_2O_3）成分を増量することにより、非酸化物系化合物結晶相とガラス相との間での意図せぬ反応を抑制することができることを見出し、本発明を想到するに至ったものである。

[0021] 即ち、本発明の第１の実施態様は、

酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）の少なくとも一方、酸化珪素（SiO_2）、及び酸化硼素（B_2O_3）を主成分として含んでなるガラス相と、

窒化アルミニウム（ＡｌＮ）、炭化珪素（ＳｉＣ）、及び窒化珪素（Si_3N_4）の群から選ばれる少なくとも１種の非酸化物系化合物結晶相と、

を焼成してなるガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対して、

酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が１２質量％以上であり且つ４０質量％以下であり、

酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１２質量％以上であるか又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が８質量％以上であり、且つ酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が何れも４０質量％以下であり、

酸化珪素（SiO_2）の配合率が１５質量％以上であり且つ６０質量％以下であり、

前記ガラス相及び前記非酸化物系化合物結晶相の合計量に対して、

前記非酸化物系化合物結晶相の配合率が２０質量％以上であり且つ６０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料である。

[0022] 上記のように、本実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料は、

酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）の少なくとも一方、酸化珪素（SiO_2）、及び酸化硼素（B_2O_3）を主成分として含んでなるガラス相と、

窒化アルミニウム（ＡｌＮ）、炭化珪素（ＳｉＣ）、及び窒化珪素（Si_3N_4）の群から選ばれる少なくとも１種の非酸化物系化合物結晶相と、

を焼成してなるガラスーセラミックス複合材料である。

[0023] 上記ガラス相を構成する主成分において、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）については、これらの何れか一方のみが含まれていてもよく、あるいはこれらの両方が含まれていてもよい。また、上記ガラス相は、本発明の目的の達成の妨げとならない限りにおいて、上述した主成分の他に、何らかの副成分を含有していてもよい。例えば、上述した主成分に含まれる酸化硼素（B_2O_3）は、ガラス（相）を生成させる過程においてガラス原料を高温にて溶融させる際の溶融挙動を調節するために添加される「融剤成分」である。かかる融剤成分には、酸化硼素（B_2O_3）の他に、アルカリ金属酸化物（例えば、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化カリウム（K_2O）等）が含まれていてもよい。また、上記ガラス相は、ガラス（相）の結晶化を促進するために添加される結晶核形成剤（例えば、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、酸化チタン（TiO_2）、白金（Ｐｔ）、五酸化二燐（P_2O_5）等）等を副成分として含有していてもよい。

[0024] 上記ガラス相は、例えば、上述したような各種ガラス原料を、非常に高い温度（例えば、１２００℃以上）において溶融させ、得られた溶融物を、例えば、水中への投下等の処置によって急冷することにより得ることができる。一方、上記非酸化物系化合物結晶相は、例えば、前述した従来技術に係る

ガラスーセラミックス複合材料において、熱伝導率の向上を目的として添加されるフィラー粒子として、当該技術分野において知られているものの中から選択することができる。

[0025] 次いで、上記ガラスーセラミックス複合材料は、例えば、上述のようにして得られたガラス相と非酸化物系化合物結晶相とを、例えば、粉末状の状態で、所望の配合率にて混合し、当該混合物を所定の温度（例えば、７００℃乃至１０５０℃）において焼成することにより得ることができる。尚、例えば、フィラー粒子の変質防止の観点から、上記焼成処理は、不活性な気体が存在する雰囲気（例えば、窒素雰囲気等）において行われるのが一般的であるが、酸化防止膜として適切な酸化皮膜が非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の表面に容易に形成される場合は、酸素が存在する雰囲気（酸化雰囲気）において上記焼成処理を行ってもよい。

[0026] ところで、上述したような成分を含有するガラス相と非酸化物系化合物結晶相とを焼成して得られる従来技術に係るガラスーセラミックス複合材料においては、前述のように、本来であれば非常に高い熱伝導率を有する非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）が、上記焼成時にガラス相と反応して消費され、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による熱伝導率向上効果が十分に発揮されない場合があった。

[0027] しかしながら、前述のように、本発明者は、ガラスーセラミックス複合材料を構成するガラス相において、酸化亜鉛（ＺｎＯ）成分又は酸化マグネシウム（ＭｇＯ）成分の少なくとも何れか一方が所定量以上存在する条件下において、酸化アルミニウム（Al_2O_3）成分を増量することにより、非酸化物系化合物結晶相とガラス相との間での上記反応を抑制することができることを見出した。

[0028] 具体的には、本実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料を構成するガラス相においては、

前記ガラス相の総量に対して、

酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が１２質量％以上であり且つ４

０質量％以下であり、

酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１２質量％以上であるか又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が８質量％以上であり、且つ酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が何れも４０質量％以下であり、

酸化珪素（SiO_2）の配合率が１５質量％以上であり且つ６０質量％以下である、

ように、各種原料成分が配合される。

[0029] 尚、酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率がガラス相の総量に対して１２質量％未満であると、上述したような非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との意図せぬ反応を有効に抑制することができず、結果として、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による熱伝導率向上効果が十分に発揮されない虞が高まるので望ましくない。逆に、酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率がガラス相の総量に対して４０質量％を超えると、ガラス化が困難となり、ガラスの分相及び／又はガラス相以外の結晶成分が多くなり、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との混合物が焼成により十分に緻密化することができなくなるので望ましくない。尚、本明細書において、「緻密化」とは、吸水率が小さくなることを意味する。ことを言う。尚、吸水率が高いと、ガラスーセラミック複合材料の信頼性が低下してしまう。

[0030] また、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）については、上述のように、これらの成分の少なくとも何れか一方が、それぞれについて予め定められた所定の配合率にて、ガラス相の構成成分として配合されていればよい。具体的には、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）については、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１２質量％以上であるか又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が８質量％以上であるという条件と、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が何れも４０質量％以下であるという条件と、が両方とも満たされなければならない。当然のことながら、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）の両

方がガラス相の構成成分として配合されており、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１２質量％以上であり且つ４０質量％以下であり、加えて、酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が８質量％以上であり且つ４０質量％以下であってもよい。

[0031] 酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率がガラス相の総量に対して１２質量％未満であり且つ酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率がガラス相の総量に対して８質量％未満であると、結果として生成されるガラスーセラミックス複合材料の全体としての熱伝導率を十分に向上させることができない虞が高まるので望ましくない。これは、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）の少なくとも何れか一方が上記所定量以上存在しない場合、ガラス相と比較して高い熱伝導率を有するスピネル系化合物結晶相（具体的には、ガーナイト（$ZnAl_2O_4$）及び／又はスピネル（$MgAl_2O_4$））を十分な量にて析出させることができないことに起因するものと推定される。

[0032] 一方、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）の何れか一方でも、その配合率がガラス相の総量に対して４０質量％を超えると、ガラス化が困難となり、ガラスの分相及び／又はガラス相以外の結晶成分が多くなり、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との混合物が焼成により十分に緻密化することができなくなるので望ましくない。

[0033] 更に、酸化珪素（SiO_2）については、その配合率がガラス相の総量に対して１５質量％未満であっても、６０質量％を超えても、ガラス化が困難となり、ガラスの分相及び／又はガラス相以外の結晶成分が多くなり、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との混合物が焼成により十分に緻密化することができなくなるので望ましくない。

[0034] 尚、上述のように、ガラス（相）を生成させる過程においてガラス原料を高温にて溶融させる際の溶融挙動を調節するために添加される融剤成分は、酸化硼素（B_2O_3）の他に、アルカリ金属酸化物（例えば、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、酸化カリウム（K_2O）等）を含んでいてもよい。かかる融剤成分の配合率は、ガラス相の総量に対して５質量

％以上であり且つ３５質量％以下であることが望ましい。融剤成分の配合率がガラス相の総量に対して５質量％未満であると、ガラス化が困難となり、ガラスの分相及び／又はガラス相以外の結晶成分が多くなり、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との混合物が焼成により十分に緻密化することができなくなるので望ましくない。逆に、融剤成分の配合率がガラス相の総量に対して３５質量％を超えると、空気中の水分と反応し易くなり、信頼性が低下してしまうので望ましくない。

[0035] ところで、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の配合率が、ガラス相及び非酸化物系化合物結晶相の合計量に対して２０質量％未満であると、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による熱伝導率向上効果が十分に発揮されないので望ましくない。逆に、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の配合率が、ガラス相及び非酸化物系化合物結晶相の合計量に対して６０質量％を超えると、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との混合物が焼成により十分に緻密化することができなくなるので望ましくない。

[0036] 以上のように、本実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、ガラス相を構成する各種成分及び非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の配合率が、上述した所定の条件を満たすことにより、（例えば、希土類成分等の）特殊な材料等を必要とすること無く、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による本来の熱伝導率向上効果を発揮させ、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を十分に高めることができる。

[0037] ところで、上述のように、本実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率は、ガラス相の総量に対して、１２質量％以上であり且つ４０質量％以下であることが望ましい。但し、好ましくは、酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率は、ガラス相の総量に対して、１６質量％以上であることが望ましく、より好ましくは２０質量％以上であることが望ましい。

[0038] 従って、本発明の第２の実施態様は、

本発明の前記第１の実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が１６質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料である。

[0039] また、本発明の第３の実施態様は、

本発明の前記第２の実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が２０質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料である。

[0040] 上記のように、これらの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が、それぞれ、好ましい範囲及びより好ましい範囲に規定されている。従って、これらの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、前述した本発明の目的を、より効果的に達成することができる。

[0041] また、上述のように、本実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率は、ガラス相の総量に対して、１２質量％以上であり且つ４０質量％以下であることが望ましい。但し、好ましくは、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率は、ガラス相の総量に対して、１３質量％以上であることが望ましく、より好ましくは１５質量％以上であることが望ましい。

[0042] 従って、本発明の第４の実施態様は、

本発明の前記第１の実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１３質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料である。

[0043] また、本発明の第５の実施態様は、

本発明の前記第４の実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１５質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料である。

[0044] 上記のように、これらの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が、それぞれ、好ましい範囲及びより好ましい範囲に規定されている。従って、これらの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、前述した本発明の目的を、より効果的に達成することができる。

[0045] 更に、上述のように、本実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率は、ガラス相の総量に対して、８質量％以上であり且つ４０質量％以下であることが望ましい。但し、好ましくは、酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率は、ガラス相の総量に対して、９質量％以上であることが望ましく、より好ましくは１５質量％以上であることが望ましい。

[0046] 従って、本発明の第６の実施態様は、

本発明の前記第１の実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が９質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料である。

[0047] また、本発明の第７の実施態様は、

本発明の前記第６の実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が１５質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料である。

[0048] 上記のように、これらの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が、それぞれ、好ましい範囲及びより好ましい範囲に規定されている。従って、これらの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、前述した本発明の目的を、より効果的に達成することができる。

[0049] また更に、上述のように、本実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、酸化珪素（SiO_2）の配合率は、ガラス相の総量に対して、１５質量％以上であり且つ６０質量％以下であることが望ましい。但し、好ましくは、酸化珪素（SiO_2）の配合率は、ガラス相の総量に対して、２０質量％以上であることが望ましい。

[0050] 従って、本発明の第８の実施態様は、

本発明の前記第１の実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化珪素（SiO_2）の配合率が２０質量％以上であり且つ６０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料である。

[0051] 上記のように、これらの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、酸化珪素（SiO_2）の配合率が、それぞれ、好ましい範囲及びより好ましい範囲に規定されている。従って、これらの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、前述した本発明の目的を、より効果的に達成することができる。

[0052] ところで、本発明の幾つかの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料についての上記説明においては、ガラス相と非酸化物系化合物結晶相とを例えば粉末状の状態で所望の配合率にて混合し、かかる複合材料の焼成温度として一般的な温度（例えば、７００℃乃至１０５０℃）において当該混合物を焼成する場合、前述したように、例えば、酸化硼素（B_2O_3）及びアルカリ金属酸化物（例えば、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Ｎａ

$_2$O）、酸化カリウム（K_2O）等）から選ばれる少なくとも１種の物質を含んでなる融剤成分の配合率は、ガラス相の総量に対して５質量％以上であり且つ３５質量％以下であることが望ましいと述べた。

[0053] 具体的には、これまでの説明においては、融剤成分の配合率がガラス相の総量に対して５質量％未満であると、ガラス化が困難となり、ガラスの分相及び／又はガラス相以外の結晶成分が多くなり、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との混合物が焼成により十分に緻密化することができなくなるので望ましくなく、逆に融剤成分の配合率がガラス相の総量に対して３５質量％を超えると、空気中の水分と反応し易くなり、信頼性が低下してしまうので望ましくないと述べた。

[0054] しかしながら、本発明者は、例えばガラス原料の混合方法及び溶融条件等の更なる最適化により、かかる融剤配合率（融剤成分の配合率）の下限を更に低下させるべく研究を続けた。また、本発明者は、斯くして得られる、より低い配合率にて融剤成分を含有するガラス相と非酸化物系化合物結晶相との混合物を焼成してなる、本発明に係るガラスーセラミックス複合材料の性質（特に、熱伝導率）について更なる研究を続けた。

[0055] 上記研究の結果、本発明者は、例えばガラス原料の混合方法及び溶融条件等を更に最適化して、ガラス相の総量に対する融剤成分の配合率を５質量％未満とした状態でガラス化することにより、かかるガラス相と非酸化物系化合物結晶相との混合物を焼成した結果として得られるガラスーセラミックス複合材料において極めて高い熱伝導率を達成することが可能であることを見出した。これは、このように低い融剤配合率及びかかる融剤配合率に応じた焼成温度にてガラス相と非酸化物系化合物結晶相との混合物を焼成することにより、非晶質であるガラス相よりも高い熱伝導率を有する結晶質相が多く生成するためであると考えられる。かかる結晶質相を構成する結晶の具体例としては、例えば、ガーナイト（$ZnAl_2O_4$）及びスピネル（$MgAl_2O_4$）等のスピネル系化合物、珪酸マグネシウム等の珪酸化合物、ムライト及びコージェライト等の珪酸アルミ化合物等の結晶を挙げることができる。

[0056] 従って、本発明の第９の実施態様は、

本発明の前記第１乃至前記第８の実施態様の何れか１つに係るガラスーセラミックス複合材料であって、

酸化硼素（B_2O_3）、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、及び酸化カリウム（K_2O）の群から選ばれる少なくとも１種の物質を含んでなる融剤成分の前記ガラス相における配合率が前記ガラス相の総量に対して５質量％未満である、

ガラスーセラミックス複合材料である。

[0057] 上記のように、本実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、酸化硼素（B_2O_3）、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、及び酸化カリウム（K_2O）の群から選ばれる少なくとも１種の物質を含んでなる融剤成分の前記ガラス相における配合率が前記ガラス相の総量に対して５質量％未満である。これにより、本実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料においては、（例えば、希土類成分等の）特殊な材料等を必要とすること無く、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による本来の熱伝導率向上効果を十分に発揮させ、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を更に高めることができる。

[0058] 尚、上記のように低い融剤配合率を有するガラス相を用いる場合において非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）との焼成を容易なものとするためには、上述したように、ガラス相と非酸化物系化合物結晶相との混合物を焼成する温度を一般的な温度範囲（例えば、７００℃乃至１０５０℃）よりも高い温度範囲（例えば、７００℃乃至１１５０℃）において焼成することが望ましい場合が多い。具体的な焼成温度は、ガラス相及び非酸化物系化合物結晶相の構成に応じて、例えば、事前実験等により、適宜定めることができる。

[0059] また、上記のように低い融剤配合率を有するガラス相を用いる場合においても、前述したように、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）、炭化珪素（ＳｉＣ）、及び窒化珪素（Si_3N_4）の群から選ばれる少なくとも１種の非酸化物系

化合物結晶相を２０質量％以上であり且つ６０質量％以下である配合率にて用いることができる。即ち、本実施態様においても、窒化アルミニウム（ＡＩＮ）、炭化珪素（ＳｉＣ）、及び窒化珪素（Si_3N_4）の群から選ばれる何れか１種の非酸化物系化合物結晶相を単独で、あるいは２種以上の非酸化物系化合物結晶相を任意の割合で組み合わせて配合してもよい。

[0060] 特に、炭化珪素（ＳｉＣ）は、スピネルやコージェライト等の結晶相のガラス相からの析出を促進したり安定化させたりする効果を有する。従って、他の窒化アルミニウム（ＡＩＮ）、炭化珪素（ＳｉＣ）、窒化珪素（Si_3N_4）等のフィラー粒子と組み合わせて使用することが望ましい場合がある。また、ガラス相からの結晶相の析出の促進及び／又は安定化を目的として、酸化チタン（TiO_2）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、コージェライト、スピネル（$MgAl_2O_4$）等の酸化物フィラーを非酸化物化合物フィラーと組み合わせて使用してもよい。

[0061] 以下、本発明の幾つかの実施態様に係るガラスーセラミックス複合材料の構成や特性等につき更に詳しく説明する。但し、以下に述べる説明はあくまでも例示を目的とするものであり、本発明の範囲が以下の説明に限定されるものと解釈されるべきではない。

実施例 1

[0062] （１）評価用サンプルの調製

表１に列挙する種々の組成を有するガラスーセラミックス複合材料を評価用サンプル（試験片）として調製した。大別すると、全ての構成成分の配合率が本発明に係るガラスーセラミックス複合材料として望ましい範囲に入る評価用サンプルを実施例（Ｅ０１乃至Ｅ２６）とし、何れかの構成成分の配合率が本発明に係るガラスーセラミックス複合材料として望ましい範囲から逸脱する評価用サンプルを比較例（Ｃ０１乃至Ｃ１５）とした。

[0063] より詳細には、先ず、ガラス相を構成する各種構成成分の原料を配合し、高温にて溶融させた後に急冷することにより、ガラス相を生成させた。この際、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化マグネシウ

ム（ＭｇＯ）、及び酸化珪素（SiO_2）の配合率が過剰な比較例（それぞれ、Ｃ１２乃至Ｃ１５）については、ガラス化が困難であり、ガラス相を正常に生成させることができなかった。得られたガラス相を粉砕して粉末化し、表１に示す配合比にて非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）と混合したものを、７００～１０５０℃の温度において窒素雰囲気中で焼成して、各種評価用サンプルを調製した。この際、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の配合率が過剰な比較例（Ｃ０１）については、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との混合物が焼成により十分に緻密化することができなかった。

[0064] （２）評価用サンプルの熱伝導率の測定

上記のようにして得られた各種評価用サンプル（試験片）の各々につき、熱伝導率を測定した。熱伝導率の測定方法としては、非定常法の代表的な方法である「レーザーフラッシュ法」を採用した。尚、「レーザーフラッシュ法」の詳細については、当業者に周知であるので、ここでの説明は割愛するが、表１に列挙する熱伝導率は、「レーザーフラッシュ法」によって測定される熱拡散率に各種評価用サンプルの比熱及び密度を乗ずることによって求めた。斯くして求めた各種評価用サンプルの熱伝導率を、それぞれの評価用サンプルの組成と共に、以下の表１に列挙する。

[0065]

[表1]

表1

	ガラス層組成［質量%］								複合材料組成［質量%］				熱伝導率
	Al_2O_3	MgO	ZnO	SiO_2	B_2O_3	Li_2O	Na_2O	K_2O	ｶﾞﾗｽ	AlN	SiC	Si_3N_4	
E01	20	20	5	50	5				80	20			6
E02	12	10	15	47	16				75	25			7
E03	24	16	0	30	30				75	25			7
E04	22	16	0	30	27	5			75	25			7
E05	20	15	0	30	25	10			75	25			7
E06	16	5	22	42	15			2	75	25			7
E07	20	16	2	55	5	2			75	25			7
E08	20	19	4	50	7				65	35			8
E09	21	12	8	42	17				65	35			8
E10	21	12	8	42	17				65		35		7
E11	21	12	8	42	17				65			35	7
E12	30	5	30	17	16	2			65	35			7
E13	29	4	32	15	14	4	2		65	35			7
E14	28	0	40	15	17				65	35			7
E15	16	10	34	20	20				65	35			8
E16	20	19	3	48	10				65	35			7
E17	13	40	2	30	15				65	35			7
E18	12	13	0	60	15				65	35			7
E19	23	13	7	40	17				60	40			10
E20	33	14	3	33	15	2			60	40			10
E21	33	14	3	33	15	2			60		40		10
E22	33	14	3	33	15	2			60			40	9
E23	32	14	3	34	17				50	50			12
E24	32	17	0	34	17				45	55			11
E25	32	14	3	34	17				40	60			12
E26	40	15	0	25	20				40	60			12
C01	32	14	3	34	17				35	65			5
C02	9	6	24	44	17				80	20			4
C03	9	6	24	44	17				75	25			5
C04	25	10	4	46	15				65	35			5
C05	9	6	24	44	17				65	35			5
C06	9	6	24	44	15	2			65	35			5
C07	23	8	7	45	17				60	40			8
C08	23	8	7	45	17				60		40		7
C09	10	10	20	43	17				50	50			8
C10	10	10	20	43	17				45	55			8
C11	10	10	20	43	17				40	60			10
C12	42	12	2	27	17								
C13	20	2	45	16	17								
C14	20	45	2	16	17								
C15	12	0	8	70	10								

※ 熱伝導率の単位は［W／m・℃］

[0066] （３）評価用サンプルの評価

表１に示すように、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の配合率が同じ評価用サンプル間での比較結果から、全ての構成成分の配合率が本発明に係るガラスーセラミックス複合材料として望ましい範囲に入る評価用サン

プル（実施例）の熱伝導率は、何れかの構成成分の配合率が本発明に係るガラスーセラミックス複合材料として望ましい範囲から逸脱する評価用サンプル（比較例）よりも２０％以上大きいことが確認された。

[0067] また、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が何れも不足している比較例（Ｃ０４、Ｃ０７、及びＣ０８）においては、酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が上述した適切な範囲に該当しているにもかかわらず、類似の組成を有し且つ酸化マグネシウム（ＭｇＯ）又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）が適切な配合率にて配合されている実施例（Ｅ１４及びＥ１８）と比較して、十分に高い熱伝導率を達成することができなかった。これは、比較例（Ｃ０４、Ｃ０７、及びＣ０８）においては、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が何れも不足しているために、上述したような非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との意図せぬ反応を有効に抑制することができず、結果として、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による熱伝導率向上効果が十分に発揮されなかったものと判断される。

[0068] 即ち、本発明に係るガラスーセラミックス複合材料においては、ガラスーセラミックス複合材料を構成するガラス相において、酸化亜鉛（ＺｎＯ）成分又は酸化マグネシウム（ＭｇＯ）成分の少なくとも何れか一方を所定量配合し、且つ酸化アルミニウム（Al_2O_3）成分を所定量配合することにより、非酸化物系化合物結晶相とガラス相との間での意図せぬ反応に起因する非酸化物系化合物結晶相の熱伝導率向上効果の低下を抑制して、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を高めることができる。

実施例 2

[0069] （１）評価用サンプルの調製

表２に列挙する種々の組成を有するガラスーセラミックス複合材料を評価用サンプル（試験片）として調製した。大別すると、ガラス相における融剤成分の配合率がガラス相の総量に対して５質量％未満である種々のガラスーセラミックス複合材料において、全ての構成成分の配合率が本発明に係るガ

ラスーセラミックス複合材料として望ましい範囲に入る評価用サンプルを実施例（Ｅ３１乃至Ｅ４２）とし、何れかの構成成分の配合率が本発明に係るガラスーセラミックス複合材料として望ましい範囲から逸脱する評価用サンプルを比較例（Ｃ３１乃至Ｃ３９）とした。

[0070] より詳細には、先ず、ガラス相を構成する各種構成成分の原料を配合し、高温にて溶融させた後に急冷することにより、ガラス相を生成させた。この際、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、及び酸化珪素（SiO_2）の配合率が過剰な比較例（それぞれ、Ｃ３５及びＣ３６、Ｃ３７、並びにＣ３８）及び酸化珪素（SiO_2）の配合率が不足している比較例（Ｃ３９）については、ガラス化が困難であり、ガラス相を正常に生成させることができなかった。ガラス相が得られた実施例（Ｅ３１乃至Ｅ４２）及び比較例（Ｃ３１乃至Ｃ３３）については、ガラス相を粉砕して粉末化し、表２に示す配合比にて非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）と混合したものを、７００～１１５０℃の温度において窒素雰囲気中で焼成して、各種評価用サンプルを調製した。

[0071] （２）評価用サンプルの熱伝導率の測定

上記のようにして得られた各種評価用サンプル（試験片）の各々につき、熱伝導率を測定した。実施例１と同様に、熱伝導率の測定方法としては、非定常法の代表的な方法である「レーザーフラッシュ法」を採用した。尚、「レーザーフラッシュ法」の詳細については、当業者に周知であるので、ここでの説明は割愛するが、表２に列挙する熱伝導率は、「レーザーフラッシュ法」によって測定される熱拡散率に各種評価用サンプルの比熱及び密度を乗ずることによって求めた。斯くして求めた各種評価用サンプルの熱伝導率を、それぞれの評価用サンプルの組成と共に、以下の表２に列挙する。

[0072]

[表2]

表２

	ガラス層組成［質量%］								複合材料組成［質量%］				熱伝導率
	Al_2O_3	MgO	ZnO	SiO_2	B_2O_3	Li_2O	Na_2O	K_2O	ｶﾞﾗｽ	AlN	SiC	Si_3N_4	
E31	27	12	4	55	2				80	20			7
E32	12	26	0	60	2				75	25			8
E33	30	25	0	41	4				70	30			9
E34	16	27	0	53	4				65	35			9
E35	25	25	0	50	0				60	40			10
E36	25	25	0	50	0				50	50			12
E37	25	25	0	50	0				40	60			13
E38	20	31	6	40	0		3		65	35			9
E39	27	12	8	50	0	1	2		65	35			9
E40	27	12	8	50	0	1	2		65		35		9
E41	27	12	8	50	0	1	2		65			35	8
E42	25	6	30	35	3		1		65	35			8
C31	25	25	0	50	17				35	65			5
C32	9	26	3	60	17				75	25			5
C33	27	10	6	54	17	1	2		65	35			6
C35	20	45	2	30	17								
C36	30	45	2	20	15								
C37	45	20	2	30	17								
C38	15	4	8	70	17								
C39	25	30	30	12	10								

※　熱伝導率の単位は［W／m・℃］

[0073]　（３）評価用サンプルの評価

表２に示すように、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の配合率が同じ評価用サンプル間での比較結果から、ガラス相における融剤成分の配合率をガラス相の総量に対して５質量%未満とした本実施例においては、全ての構成成分の配合率が本発明に係るガラスーセラミックス複合材料として望ましい範囲に入る評価用サンプル（実施例）の熱伝導率は、何れかの構成成分の配合率が本発明に係るガラスーセラミックス複合材料として望ましい範囲から逸脱する評価用サンプル（比較例）よりも３０%以上大きく、ガラス相における融剤成分の配合率がより高い範囲（５質量%以上、３５質量%以下）にある場合（実施例１）と比較して、より効果的に熱伝導率を高めることができることが確認された。

[0074]　より詳細には、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の配合率が過剰な比較例（Ｃ３１）においては、類似の組成を有し且つ非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）が適切な配合率にて配合されている実施例（Ｅ３５乃

至Ｅ３７）と比較して、十分に高い熱伝導率を達成することができなかった。これは、比較例（Ｃ３１）においては、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の配合率が過剰であるために、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との混合物が焼成により十分に緻密化することができず、結果として、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による熱伝導率向上効果が十分に発揮されなかったものと判断される。

[0075] また、酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が何れも不足している比較例（Ｃ３２）においては、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化珪素（SiO_2）の配合率が上述した適切な範囲に該当しているにもかかわらず、類似の組成を有し且つ酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が適切な配合率にて配合されている実施例（Ｅ３２）と比較して、十分に高い熱伝導率を達成することができなかった。これは、比較例（Ｃ３２）においては、酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が不足しているために、上述したような非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との意図せぬ反応を有効に抑制することができず、結果として、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による熱伝導率向上効果が十分に発揮されなかったものと判断される。

[0076] 更に、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が何れも不足している比較例（Ｃ３３）においては、酸化アルミニウム（Al_2O_3）及び酸化珪素（SiO_2）の配合率が上述した適切な範囲に該当しているにもかかわらず、類似の組成を有し且つ酸化マグネシウム（ＭｇＯ）又は酸化亜鉛（ＺｎＯ）が適切な配合率にて配合されている実施例（Ｅ３９乃至Ｅ４１）と比較して、十分に高い熱伝導率を達成することができなかった。これは、比較例（Ｃ３３）においては、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が何れも不足しているために、上述したような非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）とガラス相との意図せぬ反応を有効に抑制することができず、結果として、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による熱伝導率向上効果が十分に発揮されなかったものと判断さ

れる。

[0077] 即ち、本発明に係るガラスーセラミックス複合材料においては、ガラスーセラミックス複合材料を構成するガラス相において、酸化亜鉛（ＺｎＯ）成分又は酸化マグネシウム（ＭｇＯ）成分の少なくとも何れか一方を所定量配合し、且つ酸化アルミニウム（Al_2O_3）成分を所定量配合することにより、非酸化物系化合物結晶相とガラス相との間での意図せぬ反応に起因する非酸化物系化合物結晶相の熱伝導率向上効果の低下を抑制して、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を高めることができることが、本実施例によって改めて確認された。加えて、ガラス相における融剤成分の配合率をガラス相の総量に対して５質量％未満とすることにより、非酸化物系化合物結晶相（フィラー粒子）の添加による本来の熱伝導率向上効果を十分に発揮させ、ガラスーセラミックス複合材料の熱伝導率を更に高めることができることが、本実施例によって確認された。

[0078] 以上、本発明を説明することを目的として、特定の構成有する幾つかの実施態様について説明してきたが、本発明の範囲は、これらの例示的な実施態様に限定されるものではなく、特許請求の範囲及び明細書に記載された事項の範囲内で、適宜修正を加えることができることは言うまでも無い。

請求の範囲

[請求項1] 酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化マグネシウム（MgO）又は酸化亜鉛（ZnO）の少なくとも一方、酸化珪素（SiO_2）、及び酸化硼素（B_2O_3）を主成分として含んでなるガラス相と、

窒化アルミニウム（AlN）、炭化珪素（SiC）、及び窒化珪素（Si_3N_4）の群から選ばれる少なくとも１種の非酸化物系化合物結晶相と、

を焼成してなるガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対して、

酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が１２質量％以上であり且つ４０質量％以下であり、

酸化マグネシウム（MgO）の配合率が１２質量％以上であるか又は酸化亜鉛（ZnO）の配合率が８質量％以上であり、且つ酸化マグネシウム（MgO）及び酸化亜鉛（ZnO）の配合率が何れも４０質量％以下であり、

酸化珪素（SiO_2）の配合率が１５質量％以上であり且つ６０質量％以下であり、

前記ガラス相及び前記非酸化物系化合物結晶相の合計量に対して、

前記非酸化物系化合物結晶相の配合率が２０質量％以上であり且つ６０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項2] 請求項１に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が１６質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項3] 請求項２に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が２０質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項4] 請求項１に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１３質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項5] 請求項２に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１５質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項6] 請求項１に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が９質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項7] 請求項２に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化亜鉛（ＺｎＯ）の配合率が１５質量％以上であり且つ４０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項8] 請求項１に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化珪素（SiO_2）の配合率が２０質量％以上であり且つ６０質量％以下である、

ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項9] 請求項１乃至８の何れか１項に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

酸化硼素（B_2O_3）、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、及び酸化カリウム（K_2O）の群から選ばれる少なくとも１種の物質を含んでなる融剤成分の前記ガラス相における配合率が前記ガラス相の総量に対して５質量％未満である、

ガラスーセラミックス複合材料。

補正された請求の範囲
[2014年1月10日(10.01.2014)国際事務局受理]

[請求項 1] （補正後）酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化マグネシウム（MgO）又は酸化亜鉛（ZnO）の少なくとも一方、酸化珪素（SiO_2）、及び酸化硼素（B_2O_3）を主成分として含んでなるガラス相と、

窒化アルミニウム（AlN）、炭化珪素（SiC）、及び窒化珪素（Si_3N_4）の群から選ばれる少なくとも１種の非酸化物系化合物結晶相と、

を焼成してなるガラス－セラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対して、

酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配合率が１６質量%以上であり且つ４０質量%以下であり、

酸化マグネシウム（MgO）の配合率が１３質量%以上であり且つ３１質量%以下であるか、又は酸化亜鉛（ZnO）の配合率が１５質量%以上であり且つ４０質量%以下であり、

酸化珪素（SiO_2）の配合率が１５質量%以上であり且つ６０質量%以下であり、

前記ガラス相及び前記非酸化物系化合物結晶相の合計量に対して、

前記非酸化物系化合物結晶相が窒化アルミニウム（AlN）又は炭化珪素（SiC）を含んでなる場合は前記非酸化物系化合物結晶相の配合率が２０質量%以上であり且つ６０質量%以下であり、前記非酸化物系化合物結晶相が窒化珪素（Si_3N_4）である場合は前記非酸化物系化合物結晶相の配合率が３５質量%以上であり且つ６０質量%以下である、

ガラス－セラミックス複合材料。

[請求項 2] （削除）

[請求項 3] （補正後）請求項１に記載のガラス－セラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化アルミニウム（Al_2O_3）の配

合率が２０質量%以上であり且つ４０質量%以下である、
ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項4] （削除）

[請求項5] （補正後）請求項１に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化マグネシウム（ＭｇＯ）の配合率が１５質量%以上であり且つ３１質量%以下である、
ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項6] （削除）

[請求項7] （削除）

[請求項8] 請求項１に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

前記ガラス相の総量に対する酸化珪素（SiO_2）の配合率が２０質量%以上であり且つ６０質量%以下である、
ガラスーセラミックス複合材料。

[請求項9] （補正後）請求項１、３、５、及び８の何れか１項に記載のガラスーセラミックス複合材料であって、

酸化硼素（B_2O_3）、酸化リチウム（Li_2O）、酸化ナトリウム（Na_2O）、及び酸化カリウム（K_2O）の群から選ばれる少なくとも１種の物質を含んでなる融剤成分の前記ガラス相における配合率が前記ガラス相の総量に対して５質量%未満である、
ガラスーセラミックス複合材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/058824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/18(2006.01)i, *C03C3/064*(2006.01)i, *C03C3/066*(2006.01)i, *C03C3/091*(2006.01)i, *C03C3/093*(2006.01)i, *C03C14/00*(2006.01)i, *C04B35/565*(2006.01)i, *C04B35/581*(2006.01)i, *C04B35/584*(2006.01)i, *H05K1/03(2006.01)i*
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)
C04B35/18, C03C3/064, C03C3/066, C03C3/091, C03C3/093, C03C14/00, C04B35/565, C04B35/581, C04B35/584, H05K1/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2008-270741 A (Kyocera Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims 1 to 4; paragraphs [0015], [0072] to [0086] (Family: none)	1-9
X A	JP 2003-095746 A (Kyocera Corp.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims 1 to 13; paragraphs [0058] to [0074] (Family: none)	1,6,8 2-5,7,9
A	JP 2002-053369 A (Kyocera Corp.), 19 February 2002 (19.02.2002), entire text & US 2002/0039645 A1	1-9

☒ 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
25 June, 2013 (25.06.13)	02 July, 2013 (02.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/058824

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 04-254477 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 09 September 1992 (09.09.1992), entire text & US 5214005 A & EP 499865 A1	1-9
A	JP 63-210043 A (Shinko Electric Industries Co., Ltd.), 31 August 1988 (31.08.1988), entire text (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/058824

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following documents 1 and 2, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

Document 1: JP 2008-270741 A (Kyocera Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), claims 1 to 4; paragraphs [0015], [0072] to [0086] (Family: none)

Document 2: JP 2003-095746 A (Kyocera Corp.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims 1 to 13; paragraphs [0058] to [0074] (Family: none)

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The inventions of claims 1-3 and 9 are relevant to a main invention group.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５８８２４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/18(2006.01)i, C03C3/064(2006.01)i, C03C3/066(2006.01)i, C03C3/091(2006.01)i, C03C3/093(2006.01)i, C03C14/00(2006.01)i, C04B35/565(2006.01)i, C04B35/581(2006.01)i, C04B35/584(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C04B35/18, C03C3/064, C03C3/066, C03C3/091, C03C3/093, C03C14/00, C04B35/565, C04B35/581, C04B35/584, H05K1/03

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 2008-270741 A (京セラ株式会社) 2008.11.06, 請求項１～４、【００１５】、【００７２】～【００８６】（ファミリーなし）	1-9
X	JP 2003-095746 A (京セラ株式会社) 2003.04.03, 請求項１～１３、【００５８】～【００７４】（ファミリーなし）	1,6,8
A		2-5,7,9
A	JP 2002-053369 A (京セラ株式会社) 2002.02.19, 全文 & US 2002/0039645 A1	1-9

☑　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矛盾するものではなく、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 ２５．０６．２０１３	国際調査報告の発送日 ０２．０７．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｔ　３７６７ 武石　卓 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

Ｃ（続き）．　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 04-254477 A (住友電気工業株式会社) 1992.09.09, 全文 & US 5214005 A & EP 499865 A1	1-9
A	JP 63-210043 A (新光電気工業株式会社) 1988.08.31, 全文 (ファミリーなし)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５８８２４

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１に係る発明は、以下の文献１、２に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満足しない。

・文献１：JP 2008-270741 A (京セラ株式会社) 2008.11.06, 請求項１～４、【００１５】、【００７２】～【００８６】（ファミリーなし）

・文献２：JP 2003-095746 A（京セラ株式会社）2003.04.03, 請求項１～１３、【００５８】～【００７４】（ファミリーなし）

請求項１～３、９に係る発明が、主発明である。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。