

(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
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



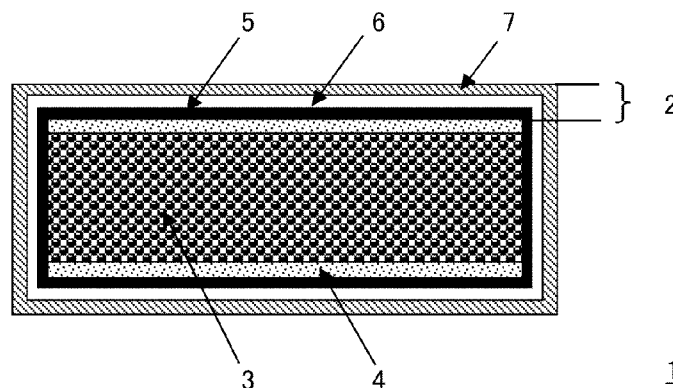
(10) 国際公開番号
WO 2016/002925 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 26/00 (2006.01) C22C 21/02 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01) C22C 45/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069254
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 3 日(03.07.2015)
- (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 2014-137373 2014 年 7 月 3 日(03.07.2014) JP
- (71) 出願人: 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石原 庸介(ISHIHARA Yosuke); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 宮川 健志(MIYAKAWA Takeshi); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 成田 真也(NARITA Shinya); 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 園田・小林特許業務法人(SONODA & KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY LAW); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 新宿三井ビル 3 4 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE BODY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 複合体とその製造方法



(57) Abstract: A composite body is obtained by pressure-forming a mixed powder comprising 20-50% by volume of a metal powder and 50-80% by volume of a diamond powder in which the first peak of volume distribution of particle sizes is 5-25 μm , the second peak is 55-195 μm , and the ratio of the area of the volume distribution in which the particle size is 1-35 μm and the area of the volume distribution in which the particle size is 45-205 μm is 1:9 to 4:6. High thermal conductivity and a thermal expansion close to that of a semiconductor element are provided by the composite body, which is easy to mold into a prescribed shape.

(57) 要約: 粒子径の体積分布の第一ピークが 5 ~ 25 μm にあり、第二ピークが 55 ~ 195 μm にあり、粒子径が 1 ~ 35 μm である体積分布の面積と粒子径が 45 ~ 205 μm である体積分布の面積との比率が 1 対 9 から 4 対 6 であるダイヤモンド粉末 50 体積% ~ 80 体積% と金属粉末 20 体積% ~ 50 体積% との混合粉末を加圧成形して得られる複合体により、高い熱伝導率と半導体素子に近い熱膨張率とを備え、所定の形状に成形することが容易な複合体を得る。



WO 2016/002925 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：複合体とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、複合体とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、光通信等に用いられる半導体レーザー素子や高周波素子等の半導体素子では、同素子から発生する熱を如何に効率的に逃がすかが、動作不良等を防止する為に非常に重要である。近年、半導体素子の技術の進歩に伴い、素子の高出力化、高速化、高集積化が進み、ますます、その放熱に対する要求は厳しくなっている。この為、一般には、ヒートシンク等の放熱部品に対しても、高い熱伝導率が要求され、熱伝導率が 390 W/m K と高い銅（Cu）が用いられている。

[0003] 一方、個々の半導体素子は、高出力化に伴いその寸法が大きくなってきており、半導体素子と放熱に用いるヒートシンクとの熱膨張のミスマッチの問題が顕在化してきた。これらの問題を解決する為には、高熱伝導という特性と半導体素子との熱膨張率のマッチングを両立するヒートシンク材料の開発が求められている。このような材料として、金属とセラミックスの複合体、例えばアルミニウム（Al）と炭化珪素（SiC）の複合体が提案されている。（特許文献1）

[0004] しかしながら、Al-SiC系の複合材料においては、如何に条件を適正化しても熱伝導率は 300 W/m K 以下であり、銅の熱伝導率以上の更に高い熱伝導率を有する放熱部材の開発が求められている。このような材料として、ダイヤモンドの持つ高い熱伝導率と金属の持つ大きな熱膨張率とを組み合わせ、高熱伝導率で且つ熱膨張係数が半導体素子材料に近い、金属-ダイヤモンド複合材料が提案されている（特許文献2）。

[0005] また、ダイヤモンド粒子の表面に β 型のSiC層を形成することで、複合化時に形成される低熱伝導率の金属炭化物の生成を抑えると共に、熔融金属

との濡れ性を改善して、得られる金属－ダイヤモンド複合体の熱伝導率を改善することが提案されている（特許文献3）。

[0006] 更に、ダイヤモンドは非常に硬い材料である為、金属と複合化して得られる金属－ダイヤモンド複合体も同様に非常に硬く、難加工性材料である。このため、金属－ダイヤモンド複合体は、通常のダイヤモンド工具では、殆ど加工することが出来ず、小型で種々の形状が存在するヒートシンクとして、金属－ダイヤモンド複合体を使用するには、如何に低コストで形状加工を行うかが課題である。この様な課題に対して、レーザー加工、ウォータージェット加工、更には、金属－セラミックス複合体は、通電が可能であり、放電加工による加工方法も検討されている。

[0007] 特許文献1：特開平9－157773号公報

特許文献2：特開2000－303126号公報

特許文献3：特表2007－518875号公報

発明の概要

[0008] しかし、金属－ダイヤモンド複合体は、上記のような加工方法を用いても通常のダイヤモンド工具での加工に比べ加工費が高く、加工時間も長く生産性が低いといった問題がある。また、多段形状、複雑形状の作製が困難である。

[0009] さらに、半導体素子に対してヒートシンクがロウ材等で接合される場合、接合界面の面精度が放熱に対して重要である。従来の金属－ダイヤモンド複合体の場合、接合面にダイヤモンド粒子が露出しているため、接合面の面粗さが粗く、その結果、接触界面の熱抵抗が増大して好ましくない。このため、ヒートシンク用材料に求められる特性として、表面の面粗さを如何に小さくするかといった課題がある。

[0010] 即ち本発明の目的は、高い熱伝導率と半導体素子に近い熱膨張率とを備え、所定の形状に成形することが容易な複合体及びその製造方法を提供することである。

[0011] 本発明によれば、粒子径の体積分布の第一ピークが5～25 μm にあり、

第二ピークが $55 \sim 195 \mu\text{m}$ にあり、粒子径が $1 \sim 35 \mu\text{m}$ である体積分布の面積と粒子径が $45 \sim 205 \mu\text{m}$ である体積分布の面積との比率が1対9から4対6であるダイヤモンド粉末50体積%～80体積%と金属粉末20体積%～50体積%との混合粉末を加圧成型して得られる複合体が提供される。

[0012] 本発明の一態様では、上記の複合体において、前記金属粉末が、アルミニウム粉末、アルミニウム合金粉末又はアルミニウムとアルミニウム以外の金属からなる混合粉末である。

[0013] 本発明の一態様では、上記の複合体の表面に、(1)膜厚が $0.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ のNi層、(2)膜厚が $0.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ のアモルファスのNi合金層、(3)膜厚が $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ のAu層からなる金属層が順次形成され、Ni層とアモルファスのNi合金層の膜厚の合計が $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0014] 本発明によれば、粒子径の体積分布の第一ピークが $5 \sim 25 \mu\text{m}$ にあり、第二ピークが $55 \sim 195 \mu\text{m}$ にあり、粒子径が $1 \sim 35 \mu\text{m}$ である体積分布の面積と粒子径が $45 \sim 205 \mu\text{m}$ である体積分布の面積との比率が1対9から4対6であるダイヤモンド粉末50体積%～80体積%と金属粉末20体積%～50体積%との混合粉末を金型に充填する工程と、混合粉末を 300°C 以上 660°C 未満の温度に加熱する工程と、成形圧力 $10 \sim 300 \text{MPa}$ 、加圧時間 $1 \sim 30$ 分間で加圧成型する工程とを含む複合体の製造方法が提供される。

[0015] 本発明の一態様では、上記の複合体の製造方法において、前記金属粉末が、アルミニウム粉末、アルミニウム合金粉末又はアルミニウムとアルミニウム以外の金属からなる混合粉末である。

[0016] 本発明に係る複合体は、高熱伝導かつ半導体素子に近い熱膨張率を有し、所定の形状に成形することが容易である。また本発明に係る複合体の製造方法は、高熱伝導かつ半導体素子に近い熱膨張率を有し、要求された形状の複合体を製造することが容易である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]複合体の概念的な構造図

[図2]多段形状の複合体の概念的な平面図

[図3]多段形状の複合体の概念的な側面図

[図4]複雑形状の複合体の概念的な平面図

[図5]複合体の多段形状形成時に使用する金型の説明図

[図6]多段形状形成時に使用する金型Bの概念的な平面図

[図7]複合体の複雑形状形成時に使用する金型の説明図

[図8]複雑形状形成時に使用する金型Dの概念的な平面図

発明を実施するための形態

[0018] [用語の説明]

本明細書において、「～」という記号は「以上」及び「以下」を意味する。例えば、「A～B」というのは、A以上でありB以下であるという意味である。

本明細書において、「両面」とは、平板状の部材について、表面および裏面の両方の面を意味する。また本明細書において、「側面部」とは、平板状の部材について、上記両面の周囲をめぐり、両面に対して略垂直の部分の意味する。また、本明細書において、「穴部」とは、本実施形態の部品を他の放熱部材にネジ止めするために設ける、平板状の複合体の上下面を貫くように加工される貫通穴を意味する。

[0019] 以下に、図を用いて本実施形態に係る複合体及びその製造方法の一実施形態を説明する。

本実施形態の複合体は、粒子径の体積分布の第一ピークが $5 \sim 25 \mu\text{m}$ にあり、第二ピークが $55 \sim 195 \mu\text{m}$ にあり、粒子径が $1 \sim 35 \mu\text{m}$ である体積分布の面積と粒子径が $45 \sim 205 \mu\text{m}$ である体積分布の面積との比率が1対9から4対6であるダイヤモンド粉末50体積%～80体積%と金属粉末20体積%～50体積%との混合粉末を加圧成型して得られる。

[0020] 上記構成からなる複合体は、高熱伝導かつ半導体素子に近い熱膨張率を有

し、所定の形状に成形することができる。

以下に、本実施形態の複合体の製造方法を説明する。本実施形態における複合体は、ダイヤモンド粉末と金属粉末とを含む原料を所定の温度及び圧力にて加圧成形することによって得られる。

[0021] [ダイヤモンド粉末]

原料であるダイヤモンド粉末は、天然ダイヤモンド粉末もしくは人造ダイヤモンド粉末のいずれも使用することができる。また、該ダイヤモンド粉末には、必要に応じて、例えばシリカ等の結合材を添加してもよい。結合材を添加することにより、成形体を形成することができるという効果を得ることができる。

[0022] ダイヤモンド粉末の粒度に関しては、粒子径の体積分布の第一ピークの粒子径が $5\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ 、第二ピークの粒子径が $55\ \mu\text{m}$ ～ $195\ \mu\text{m}$ にあり、体積分布における第一ピークを含む $1\ \mu\text{m}$ ～ $35\ \mu\text{m}$ の体積分布の面積と第二ピークを含む $45\ \mu\text{m}$ ～ $205\ \mu\text{m}$ の体積分布の面積との比率が1対9から4対6であることが好ましい。

[0023] 粒度分布測定は、コールター法を用いて行う。例えば純水に各ダイヤモンド粉末を加えスラリーを作製して測定溶液とし、水の屈折率を1.33、ダイヤモンドの屈折率を2.42として、分光光度計により測定する。

[0024] 本実施形態の複合体中のダイヤモンド粒子の含有量は、50体積%以上80体積%以下が好ましい。ダイヤモンド粒子の含有量が50体積%以上であれば、得られる複合体の熱伝導率を十分に確保できる。また、充填性の面より、ダイヤモンド粒子の含有量が80体積%以下であることが好ましい。80体積%以下であれば、ダイヤモンド粒子の形状を球形等に加工作る必要がなく、安定したコストで複合体を得ることができる。

[0025] 上記ダイヤモンド粒子の表面に β 型炭化珪素の層を形成したダイヤモンド粉末を用いてもよい。これにより、複合化時に形成される低熱伝導率の金属炭化物(Al_4C_3)の生成を抑えることができ、且つ、溶湯アルミニウムとの濡れ性を改善することができる。その結果、得られる複合体の熱伝導率が

向上するという効果を得ることができる。

[0026] [金属粉末]

原料として用いる金属粉末は、アルミニウム粉末、アルミニウム合金粉末又は、アルミニウムとアルミニウム以外の金属の混合粉末のいずれかが好ましい。

[0027] アルミニウム合金粉末の組成は、アルミニウム 77～100 質量%、珪素 0～20 質量%及びマグネシウム 0～3 質量%が好ましい。アルミニウムとアルミニウム以外の金属とを混合する場合の混合粉末の組成は、アルミニウム 77～100 質量%、珪素 0～20 質量%及びマグネシウム 0～3 質量%が好ましい。

珪素成分が 20 質量%以下であれば、得られる合金の熱伝導率が低下せず、得られる複合体の熱伝導率が低下しない。マグネシウム成分は、得られる合金と炭化珪素の密着性を向上させる効果があり、3 質量%以下であれば、複合化時に炭化アルミニウム (Al_4C_3) を生成し難く、熱伝導率、強度の面で好ましい。また、1 質量%以下であれば、熱伝導率が低下しないため、ニッケル、コバルト、銅、チタン、鉄等のその他の金属が含まれてもよい。

[0028] 金属粉末としては、上記のアルミニウム粉末、アルミニウム合金粉末及びアルミニウム以外の金属の粉末から選択される少なくとも一つの粉末を混合させた粉末を用いてもよい。

[0029] これらの金属粉末の含有量は、得られる複合体に対して、20 体積%～50 体積%であることが好ましい。ここで、金属粉末の含有量 (体積%) は、金属粉末の平均密度を 2.7 g/cm^3 として含有量 (体積%) を算出している。

金属粉末の含有量が 20 体積%以上であれば、加熱プレス成形時の金属粉末量が十分であり、複合体の緻密化が十分となる。金属粉末の含有量が 50 体積%以下であれば、緻密な複合体を得ることができ、複合体の熱膨張係数が抑制される。

[0030] 金属粉末の粒度に関しては、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ ～ $100 \mu\text{m}$ 程度が好適

である。平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 以上であれば、金属粒子表面の酸化により緻密化が促進される。また、平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下であれば、クリープ変形による金属粒子の緻密化が阻害されにくい。

[0031] 原料粉末の混合方法に関しては、個々の原料が均一に混合される方法であれば特に制約はない。ボールミル混合、ミキサーによる混合等が可能である。混合時間に関しては、原料粉末の酸化及び粉砕が進まない程度の時間が好ましく、混合方法及び充填量にもよるが、 $15\text{分}\sim 5\text{時間}$ 程度が好ましい。混合時間がこの範囲であれば、複合体の緻密化不足や複合体組織は不均一となることを抑制でき、原料粉末の酸化及び粉砕による微粉化が起こり、複合体の熱伝導率が低下することが抑制できる。

また、加熱プレス成形時の加熱段階で除去可能なものであれば、必要に応じて保形用バインダー等の使用が可能である。

[0032] 本実施形態の加圧成形で用いる金型は、強度の点から、鋳鉄、ステンレス等の鉄製の材料、窒化珪素等のセラミックスを用いることができる。また黒鉛製の金型も用いることができる。金型は、加圧成形で得られる複合体との離型性の面より、表面に離型剤を塗布して用いることができる。離型剤としては、黒鉛、アルミナ、窒化硼素等の離型剤が適している。また金型にアルミナ等の薄膜を形成した後、離型剤を塗布することにより、優れた離型性を得ることが出来ると共に、金型の寿命を延ばすことができる。また、必要に応じて金型と製品の間、黒鉛シート等の離型板を用いることもできる。

金型の構造については、成形時に複合体の外形を決定する中型と上下のパンチから構成されることが好ましい。

[0033] 加圧成形においては、金属粉末とダイヤモンド粉末の混合粉末を上記の金型内に充填し、使用する金属粉末の融点未満の温度に加熱する。加熱温度は $300^{\circ}\text{C}\sim 660^{\circ}\text{C}$ が好ましい。さらに好ましくは $550^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ である。加熱温度が 300°C 以上であれば、金属粉末が変形し易く、複合体の緻密化が促進される。加熱温度が 660°C 以下であれば、成形時にアルミニウムが漏出することによる、熱伝導率や強度等の特性バラツキが生じ難くなる。

[0034] 混合粉末を金型に充填して成形体を作製する際、予備成形圧力は10MPa～300MPa、加圧時間は1分～30分間が好ましい。

予備成形時の圧力が10MPa以上であれば、緻密化が十分となる。プレス圧の上限については特性面からの制約はないが、金型の強度、装置の力量より300MPa以下が好ましい。加圧時間を1分以上とすることで緻密化が十分となる。また加圧時間の上限については特性面からの制約はないが、装置および金型の故障の可能性や生産効率を考慮して30分以下が好ましい。

[0035] 上記の加圧成形により、原料の混合粉末が緻密化された0.4mm～6mmの板状の複合体となる。ヒートシンク等としては、複合体の厚みが0.4mm以上であることが好ましく、材料のコストと熱伝導性を考慮すると厚みが6mm以下であることが好ましい。

[0036] 次に、図2又は図3に示すような多段形状の複合体の形成方法について説明する。このような形状の複合体の形成方法として、例えば下パンチに最終的に凸を形成させたい場所に目的の段形状の凹みを設けた金型B（図5又は図6の9）と上パンチに凹凸の無い金型C（図5の10）を用いることで容易に形成することができる。

[0037] また、穴部や切欠き等が設けられた複合体の形成方法について説明する。複合体を半導体素子のヒートシンクとして使用する場合、複雑な形状としたりネジ止め用の穴部や切欠き等が必要な場合がある。

[0038] 複合体は非常に硬い難加工材であり、レーザー加工やウォータージェット加工等により、図4のような複雑な形状としたり穴部を加工したりすると、加工コストが高くなってしまう。

切欠きが設けられた複合体の形成方法として、例えば目的形状の下パンチが設けられた金型D（図7又は図8の13）と下パンチの形状と同形状のスリットが設けられた金型E（図7の14）とを用いることができる。

[0039] また穴部の形成方法として、例えば金型の下パンチに最終的に穴が必要な箇所にピンを配置し、上パンチに下パンチのピン位置と同様の位置にスリットを設けることで容易に形成することが出来る。

[0040] 金型に配置するピンの材質については、加熱成形温度以上の融点である必要がありステンレス鋼やダイス鋼等の金属材料でも、窒化珪素や窒化アルミ、アルミナ等のセラミックス材料でも構わないが、本実施形態で使用する原料のダイヤモンドは硬いため、耐摩耗性に優れた材料であることが好ましい。

このため、ピンは金型にネジ止め等の脱着可能な方式で固定した方が摩耗した際、交換が容易であるため好ましい。ピン径については、ピンに使用する材質の熱膨張係数を考慮し、加熱成形時のピンの熱膨張係数と複合体の熱膨張係数における冷却時の穴の収縮量とで設計する必要がある。

[0041] ピンの形状については、加熱成形後の複合体の抜き出しを考慮し $1\sim 5^{\circ}$ の抜き勾配を設けることが好ましい。抜き勾配が 1° 以上であれば複合体抜き出しの際にピン部分の周囲でのクラックの発生を抑制することができる。抜き勾配が 5° 以下であれば、複合体の両主面の穴寸法差が大きくなることなく、取り付け時に位置ズレや締め付け力不足が発生することを抑制する。

[0042] 上下金型のピンとスリットのクリアランスについては $0.01\text{ mm}\sim 1.0\text{ mm}$ の範囲であることが好ましい。上下金型のピンとスリットのクリアランスが 0.01 mm 以上であれば、上下の金型に温度差がある場合、ピン径よりもスリット径が小さくなり加熱成形時にピンとスリットが接触し、金型が劣化することを抑制できる。また、上下金型のピンとスリットのクリアランスが 1 mm 以下であれば、複合体の穴周囲の密度が低下することなく、穴部周辺の強度を維持できる。

[0043] 複合体を加圧成形した後、室温まで冷却する。なお、複合化時の歪み除去の目的で、加圧成形後にアニール処理を行ってもよい。

[0044] 複合化時の歪み除去の目的で行うアニール処理は、 $400^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ の温度で 10 分以上行うことが好ましい。アニール温度が 400°C 以上であれば、複合体内部の歪みが十分に開放されて機械加工後の熱処理で形状が変化してしまうことを防止できる。アニール温度が 550°C 以下であれば、複合体中のアルミニウム合金が溶融することを防止できる。

アニール時間が 10 分以上であれば、上記のアニール温度で複合体内部の歪

みが十分に開放され、熱膨張係数および寸法が変化することを抑制できる。
上記条件を満たす場合は、加圧成形後にそのまま冷却を行っても十分なアニール効果が得られる。

[0045] [放熱部品]

本実施形態の複合体を放熱部品として用いる場合、図1に示すように、複合化部（図1の3）、複合化部3の両面に設けられた、表面層4、Ni層5、アモルファスのNi合金層6及びAu層7からなる表面金属層2を備える放熱部品1とすることができる。

[0046] [表面層]

複合体の片面又は両面の表面がアルミニウムを主成分とする表面層で覆われていると、複合体をめっき処理するのに好適である。

この表面層の材料としては、複合体と密着しやすいアルミニウム、又はアルミニウム合金が好ましく、0.01mm～1mmの厚みのアルミニウム、又はアルミニウム合金の箔または板をそれらの融点より100K低い温度～融点未満の温度で加圧成形することで、複合体の表面に複合化することができる。

[0047] [金属層]

本実施形態の複合体を半導体素子のヒートシンクとして用いる場合、ロウ付けにより半導体素子と接合して用いられることが多い。よって、複合体の接合表面には、金属層を設けることが好ましい。金属層の形成方法としては、めっき法、蒸着法、スパッタリング法等の方法を採用することができる。費用の面からはめっき法による処理が好ましく、以下では、めっき法による処理について説明する。

[0048] 複合体の表面には、膜厚が0.5μm～6.5μmの結晶質のNiめっきを施すことが好ましい。Niめっきの膜厚が1μm以上であれば、めっき膜のピンホール（めっき未着部分）が発生しにくく、5μm以下であれば、めっき膜中に残留応力が発生しにくく、実使用時の温度負荷により、めっき膜の膨れ、剥離やクラック発生の問題が生じにくい。

めっき法は、電気めっき処理法が好ましいが、結晶質のNiめっき膜が得られるのであれば、無電解めっき処理法を適用することもできる。

[0049] アルミニウムにNiめっきを施す際には前処理を施すことが好ましく、めっき密着性に優れる亜鉛置換を施すことが好ましい。Niめっきの密着性に関しては、ピール強度が 5 kg f / cm 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 8 kg f / cm 以上である。

ピール強度が 5 kg f / cm 以上であれば、半導体素子の放熱部品として用いる場合、実使用時の温度負荷によりめっき層が剥離する問題が生じにくい。

[0050] 上記のNiめっきの表面には、さらに膜厚が $0.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ のアモルファス（非晶質）のNi合金めっきをさらに施すことがより好ましい。電気めっき処理でアモルファスのNi合金めっきを施すと、側面に露出したダイヤモンド粒子上にめっき膜が形成されずピンホール（めっき未着部）が発生するため、無電解めっき処理が好ましい。

この場合のアモルファスのNi合金めっきは、Niとリン（P）を $5 \sim 15$ 質量%含有する合金めっきが好ましい。アモルファスのNi合金めっきの膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ 以上であれば、めっき膜のピンホール（めっき未着部分）が発生しにくく、 $6.5 \mu\text{m}$ 以下であれば、めっき膜中に発生する残留応力が増加することなく、実使用時の温度負荷により、めっき膜の膨れ、剥離やクラック発生などが生じにくい。

[0051] また、接合温度の上昇、実使用時の温度負荷の増加に伴い、アモルファスのNi合金めっきが結晶化し、その際の体積変化によりマイクロクラックが発生し、その後の温度負荷でクラックが伸展するといった問題があり、アモルファスのNi合金めっき層は $0.5 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ の厚みであることが好ましい。

[0052] 本実施形態の複合体を高出力の半導体素子の放熱部品として用いる場合、接合温度の上昇、実使用時の温度負荷の増加に伴い、アルミニウムを主成分とする表面層とめっき膜との熱膨張差により膨れが発生する場合があるが、

アモルファスのNi合金めっき層よりもアルミニウムを主成分とする表面層との熱膨張差が小さいNiめっき層を形成することで実使用時の温度負荷による膨れの発生を抑えることができる。

さらにNiめっき層とアモルファスのNi合金めっき層の合計厚みはより薄いものが好ましく、具体的には $1.0\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。この範囲であれば、実使用時の膨れやピンホールの発生が抑制される。

[0053] 本実施形態の複合体に高温のろう材接合を施す場合、最表面に電気めっき処理法又は無電解めっき処理法で、膜厚が $0.05\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ のAuめっきを施すことが好ましい。Auめっきのめっき膜厚が $0.05\mu\text{m}$ 以上であれば、接合が十分であり、特性上の制約はないが、コストの面から、 $4\mu\text{m}$ 以下の膜厚であることが好ましい。

[0054] また、本実施形態の複合体は、複合体の温度が 25°C のときの熱伝導率が $350\text{W}/\text{mK}$ 以上であり、 25°C から 150°C における熱膨張係数が $4\sim 10\times 10^{-6}/\text{K}$ であることが好ましい。

25°C での熱伝導率が $350\text{W}/\text{mK}$ 以上であり、 25°C から 150°C の熱膨張係数が $4\sim 10\times 10^{-6}/\text{K}$ であれば、高熱伝導率かつ半導体素子と同等レベルの低膨張率となる。そのため、ヒートシンク等の放熱部品として用いた場合、放熱特性に優れ、また、温度変化を受けても半導体素子と放熱部品との熱膨張率の差が小さいため、半導体素子の破壊を抑制できる。その結果、高信頼性の放熱部品として好ましく用いられる。

[0055] 本実施形態の複合体は、高熱伝導率かつ半導体素子と同等レベルの低熱膨張率であり、GaN、GaAs、SiC等の高出力が要求される半導体レーザー素子又は高周波素子の放熱部品として好適である。特に、高周波素子であるGaN-HEMT素子、GaAs-HEMT素子の放熱部品として好適である。

[0056] 上記の実施形態に係る複合体は、高熱伝導かつ半導体素子に近い熱膨張率を有し、所定の形状に成形したり穴部や切欠きを容易に形成することができる。このため、放熱用ヒートシンク等の放熱部品として好ましく用いられる。

。

実施例

[0057] [実施例 1 ～ 6、比較例 1、2]

市販されている高純度のダイヤモンド粉末 A（ダイヤモンドイノベーション社製／平均粒径：150 μm ）と高純度のダイヤモンド粉末 B（ダイヤモンドイノベーション社製／平均粒子径：10 μm ）を 7 対 3 の質量比で混合した混合粉末とアルミニウム粉末（アルコア社製／平均粒子径：25 μm ）を表 1 に示す配合比で混合した。

ダイヤモンド粉末 A とダイヤモンド粉末 B の混合粉末の粒度分布測定を行った結果、体積分布において 10 μm に第一ピーク、150 μm に第二ピークを持ち、体積分布における 1 ～ 35 μm の体積分布の面積と 45 ～ 205 μm の体積分布の面積の比率が 3 対 7 であった。粒度分布の測定は、純水に各ダイヤモンド粉末を加えスラリーを作製して測定溶液とし、水の屈折率を 1.33、ダイヤモンドの屈折率を 2.42 として、分光光度計（ベックマン・コールター社製：コールター LS 230）により測定した。

[0058] [表 1]

	配合比（体積％）	
	ダイヤモンド粉末	アルミニウム粉末
実施例 1	61	39
実施例 2	50	50
実施例 3	65	35
実施例 4	70	30
実施例 5	80	20
実施例 6	65	35
比較例 1	45	55
比較例 2	85	15

[0059] 次に、図 5 に示す鋳鉄製の金型 A 8（外寸：250 × 200 × 50 mm、内寸：25.0 × 25.0 × 50 mm）及び金型 B 9（下部：250 × 200 × 20 mm、上部：24.9 × 24.9 × 10 mm）に離型剤として黒鉛

及び窒化硼素を塗布した後、積層して金型B、C側の面に純アルミニウム箔（ $100\mu\text{m}$ ）を配置し、金型B9、金型C10と純アルミニウム箔との間に離型用の黒鉛シートを配置して、前記混合粉末とアルミニウム箔の成形体を作製した。

同様に離型剤を塗布した金型C10（ $24.9\times 24.9\times 60\text{mm}$ ）を積層し、油圧プレスにて面圧： 50MPa で予備成形を実施した。

[0060] 次に、この積層体を電気炉にて、大気雰囲気下、温度 610°C に加熱して15分間保持して、積層体の温度を 610°C とした。加熱した積層体は、厚み 5mm の断熱材を介して、油圧プレスにて面圧： 250MPa で5分間、加熱成形を行った後、圧力を開放して室温まで冷却した。

次に、金型B9を外し、油圧プレスにて金型C10を押し込み、成形体を取り出した後、離型用に配置した黒鉛シートを剥がして、段付きの $25\times 25\times 2\text{mm}$ の複合体を得た。

[0061] 続いて、金ヤスリを使用して外周部に生じたバリを除去した。得られた複合体の密度をアルキメデス法にて測定し相対密度（密度測定値 $\div$ 理論密度 $\times 100$ ）を算出した結果を表2に示す。

比較例2では、プレス時に金型よりアルミニウムが漏れ出しており、ダイヤモンドとアルミニウムの比率が変化しているため、この後の測定は行わなかった。

[0062]

[表2]

	相対密度 (%)	熱伝導率 (W/mK)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)
実施例1	97.5	560	7.5
実施例2	97.3	480	8.4
実施例3	97.5	580	6.1
実施例4	97.2	590	5
実施例5	97.6	640	4.7
実施例6	97.6	590	6.4
比較例1	97.5	300	14
比較例2	アルミ漏れ	—	—

[0063] 得られた複合体から、ウォータージェット加工機（スギノマシン製アブレッシブ・ジェットカッタNC）により、圧力250MPa、加工速度50mm/minの条件で、研磨砥粒として粒度100 μ mのガーネットを使用して、板厚方向の熱伝導率測定用試験体（直径10mm厚さ2mm）及び熱膨張係数測定用試験体（4×2×20mm）を作製した。

[0064] それぞれの試験片を用いて、温度25℃～150℃の熱膨張係数を熱膨張計（セイコー電子工業社製；TMA300）で、25℃での熱伝導率をレーザーフラッシュ法（理学電機社製；LF/TCM-8510B）で測定した。その結果を表2に示す。比較例1は熱伝導率が低く、熱膨張係数が大きいため本用途に適した特性が得られなかった。

[0065] また、上記の複合体を超音波洗浄した後、Zn触媒による前処理後に、電気Ni、無電解Ni-P、電気Auめっきを行い、実施例1～4に係る複合体の表面に6 μ m厚（Ni：2.0 μ m＋Ni-P：2.0 μ m＋Au：2.0 μ m）のめっき層を形成した。

得られためっき品について、JIS Z3197に準じて半田ぬれ広がり率の測定を行った結果、全てのめっき品で、半田ぬれ広がり率は80%以上であった。また、得られためっき品のピール強度を測定した結果、全てのめっき品で98N/cm以上であった。更に、得られためっき品は、大気雰囲気

気下、温度400℃で10分間の加熱処理を行った後、めっき表面を観察した結果、膨れ等の異常は認められなかった。

[0066] 表2に示されるように、実施例1～6に係る複合体は、高熱伝導率及び半導体素子に近い熱膨張係数を有している。また、このような方法で複合体を作製した場合、溶湯鍛造法等により平板状の複合体を作製し、ウォータージェット加工またはレーザー加工等で形状加工した場合に比べコストを低減させることができる。

[0067] [実施例7、8、比較例3、4]

市販されている高純度のダイヤモンド粉末A（ダイヤモンドイノベーション社製／平均粒径：150 μ m）と高純度のダイヤモンド粉末B（ダイヤモンドイノベーション社製／平均粒子径：10 μ m）とアルミニウム粉末（アルコア社製／平均粒子径：25 μ m）を表3に示す配合比で混合したこと以外は実施例1と同様の方法で複合体を作製した。

ダイヤモンド粉末Aとダイヤモンド粉末Bの混合粉末の粒度分布測定を行った結果、体積分布において10 μ mに第一ピーク、150 μ mに第二ピークを持ち、体積分布における1～35 μ mの体積分布の面積と45～205 μ mの体積分布の面積の比率は表3に示す値であった。粒度分布の測定は、純水に各ダイヤモンド粉末を加えスラリーを作製して測定溶液とし、水の屈折率を1.33、ダイヤモンドの屈折率を2.42として、分光光度計（ベックマン・コールター社製：コールターLS230）により測定した。

[0068] [表3]

	ダイヤモンド粉末配合比		配合比（体積％）		ダイヤモンド混合粉末 体積分布の面積比	
	粉末A	粉末B	ダイヤモンド粉末	アルミニウム粉末	第一ピーク	第二ピーク
実施例7	9	1	55	45	1	9
実施例8	6	4	58	42	4	6
比較例3	10	0	61	39	0	10
比較例4	3	7	61	39	7	3

[0069] 得られた複合体について、実施例1と同様の特性評価を実施した。その結

果を表4に示す。比較例3、4は熱伝導率が低く、熱膨張係数が大きかった。

[0070] [表4]

	相対密度 (%)	熱伝導率 (W/mK)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)
実施例7	97.5	500	7.1
実施例8	97.5	510	7
比較例3	90	300	11.1
比較例4	87	280	12.5

[0071] [実施例9～14、比較例5～10]

市販されている高純度のダイヤモンド粉末A（ダイヤモンドイノベーション社製／平均粒子径：150 μ m）、高純度のダイヤモンド粉末B（ダイヤモンドイノベーション社製／平均粒子径：10 μ m）を7：3の質量比で混合した混合粉末とアルミニウム粉末（アルコア社製／平均粒子径：25 μ m）を実施例1と同様の比率（ダイヤモンド粉末：アルミニウム粉末＝61：39）で混合した。

[0072] 次に、図7に示す鋳鉄製の金型A（外寸：250 $\times$ 200 $\times$ 50mm、内寸：25.0 $\times$ 25.0 $\times$ 50mm）及び金型D（下部：250 $\times$ 200 $\times$ 20mm、上部：24.9 $\times$ 24.9 $\times$ 10mm）に離型剤として黒鉛及び窒化硼素を塗布した後、積層して金型D、E側の面に純アルミニウム箔（100 μ m）を配置し、金型D、金型Eと純アルミニウム箔との間に離型用の黒鉛シートを配置して、前記混合粉末とアルミニウム箔の成形体を作製した。

同様に離型剤を塗布した金型E（24.9 $\times$ 24.9 $\times$ 60mm）を積層し、油圧プレスにて面圧：50MPaで予備成形を実施した。

[0073] 次に、この積層体を電気炉にて、大気雰囲気下、表5に示した条件にて加熱成形を行った後、圧力を開放して室温まで冷却した。次に、金型Dを外し、油圧プレスにて金型Eを押し込み、成形体を取り出した後、離型用に配置

した黒鉛シートを剥がして、複雑形状の $25 \times 25 \times 2$ mm の複合体を得た。

[0074] [表5]

	プレス温度 (°C)	プレス時間 (分)	プレス圧力 (MPa)
実施例9	650	5	250
実施例10	300	5	250
実施例11	610	1	250
実施例12	610	30	250
実施例13	610	5	10
実施例14	610	5	250
比較例5	670	5	250
比較例6	290	5	250
比較例7	610	0.5	250
比較例8	610	40	250
比較例9	610	5	5
比較例10	610	5	350

[0075] また、得られた複合体は、実施例1と同様の特性評価を実施した。その結果を表6に示す。実施例9～14に係る複合体は、高熱伝導率及び半導体素子に近い熱膨張係数を有している。比較例5ではプレス時に金型よりアルミニウムが漏れ出しており、ダイヤモンドとアルミニウムの比率が変化しているためこの後の測定は行わなかった。また、比較例6、7、9は熱伝導率が低く、熱膨張係数が大きいため本用途に適した特性が得られなかった。比較例8、10は本用途に適した特性が得られたが、金型の欠けおよび変形が見られ、生産性に優れないことがわかった。

[0076]

[表6]

	相対密度 (%)	熱伝導率 (W/mK)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K$)
実施例9	97.6	567	7.7
実施例10	97.5	565	7.5
実施例11	97.3	550	7.8
実施例12	97.6	555	7.8
実施例13	96.8	540	7.9
実施例14	97.7	560	7.5
比較例5	—	—	—
比較例6	85	280	12
比較例7	90	300	11.6
比較例8	97.8	560	7.4
比較例9	90	310	11.7
比較例10	97.5	566	7.9

[0077] また、このような方法で複合体を作製した場合、溶湯鍛造法等により平板状の複合体を作製し、ウォータージェット加工またはレーザー加工等で形状加工した場合に比べコストを低減させることができる。

[0078] [実施例15～17、比較例11～14]

市販されている高純度のダイヤモンド粉末の混合粉末55体積%とアルミニウム粉末（アルコア社製／平均粒子径：25 μ m）45体積%を混合したこ
と以外は実施例1と同様の方法で複合体を作製した。使用したダイヤモンド
粉末と混合粉末の粒度分布測定を行った結果を表7に示す。

[0079]

[表7]

	ダイヤモンド混合粉末			
	第一ピーク (μm)	第二ピーク (μm)	体積分布の面積比	
			第一ピーク	第二ピーク
実施例15	5	100	4	6
実施例16	30	200	4	6
実施例17	1	50	4	6
比較例11	10	40	4	6
比較例12	10	220	4	6
比較例13	40	150	4	6
比較例14	0.5	150	4	6

[0080] また、得られた複合体は、実施例1と同様の特性評価を実施した。この結果を表8に示す。

実施例15～17に係る複合体は、高熱伝導率及び半導体素子に近い熱膨張係数を有していることがわかる。

[0081] [表8]

	相対密度 (%)	熱伝導率 (W/mK)	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/\text{K}$)
実施例15	97.3	530	8
実施例16	97.4	525	8.1
実施例17	97.3	528	7.8
比較例11	—	—	—
比較例12	—	—	—
比較例13	—	—	—
比較例14	—	—	—

[0082] 一方、比較例11～14ではプレス時に金型よりアルミニウムが漏れ出しており、ダイヤモンドとアルミニウムの比率が変化しているためこの後の測定は行わなかった。

符号の説明

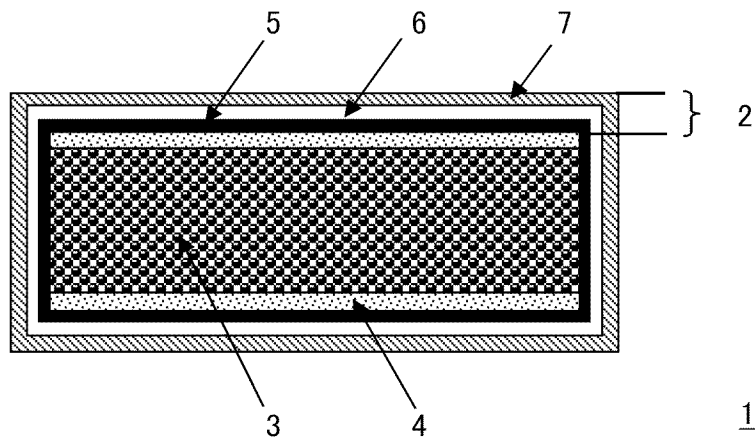
- [0083] 1 放熱部品
2 表面金属層

- 3 複合体
- 4 表面層
- 5 N i 層
- 6 アモルファスのN i 合金層
- 7 A u 層
- 8 金型A
- 9 金型B
- 1 0 金型C
- 1 1 金属粉末とダイヤモンド粉末の混合粉末
- 1 2 黒鉛シート
- 1 3 金型D
- 1 4 金型E

請求の範囲

- [請求項1] 粒子径の体積分布の第一ピークが $5 \sim 25 \mu\text{m}$ にあり、第二ピークが $55 \sim 195 \mu\text{m}$ にあり、粒子径が $1 \sim 35 \mu\text{m}$ である体積分布の面積と粒子径が $45 \sim 205 \mu\text{m}$ である体積分布の面積との比率が1対9から4対6であるダイヤモンド粉末50体積%～80体積%と金属粉末20体積%～50体積%との混合粉末を加圧成型して得られる複合体。
- [請求項2] 前記金属粉末が、アルミニウム粉末、アルミニウム合金粉末又はアルミニウムとアルミニウム以外の金属からなる混合粉末である請求項1に記載の複合体。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の複合体の表面に、(1)膜厚が $0.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ のNi層、(2)膜厚が $0.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ のアモルファスのNi合金層、(3)膜厚が $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ のAu層からなる金属層が順次形成され、Ni層とアモルファスのNi合金層の膜厚の合計が $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする半導体素子用放熱部品。
- [請求項4] 粒子径の体積分布の第一ピークが $5 \sim 25 \mu\text{m}$ にあり、第二ピークが $55 \sim 195 \mu\text{m}$ にあり、粒子径が $1 \sim 35 \mu\text{m}$ である体積分布の面積と粒子径が $45 \sim 205 \mu\text{m}$ である体積分布の面積との比率が1対9から4対6であるダイヤモンド粉末50体積%～80体積%と金属粉末20体積%～50体積%との混合粉末を金型に充填する工程と、
混合粉末を 300°C 以上 660°C 未満の温度に加熱する工程と、
成形圧力 $10 \sim 300 \text{MPa}$ 、加圧時間 $1 \sim 30$ 分間で加圧成型する工程とを含む複合体の製造方法。
- [請求項5] 前記金属粉末が、アルミニウム粉末、アルミニウム合金粉末又はアルミニウムとアルミニウム以外の金属からなる混合粉末である請求項4に記載の複合体の製造方法。

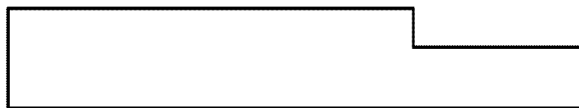
[図1]



[図2]



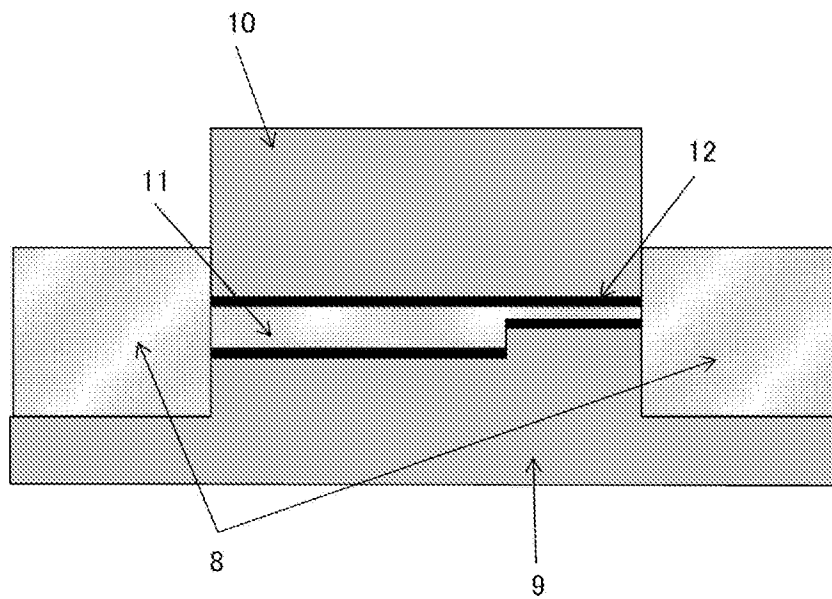
[図3]



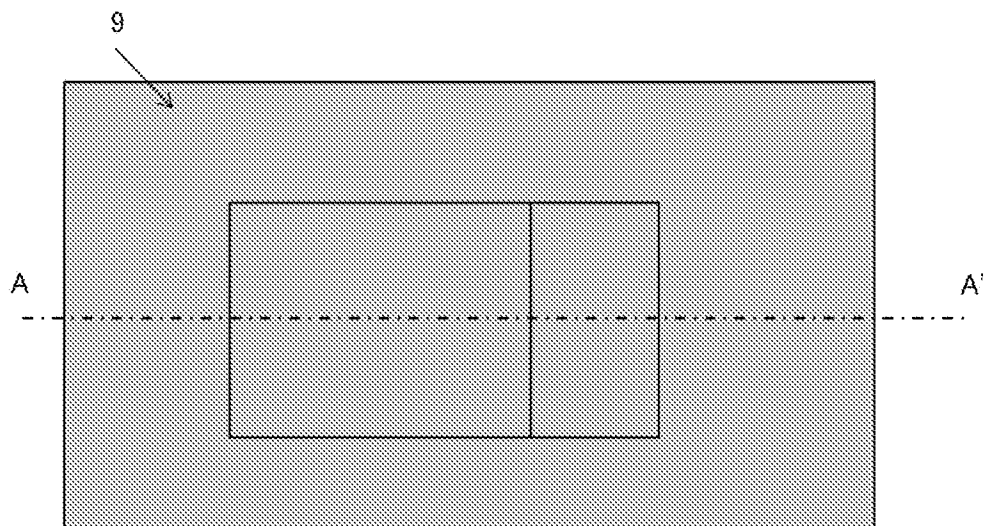
[図4]



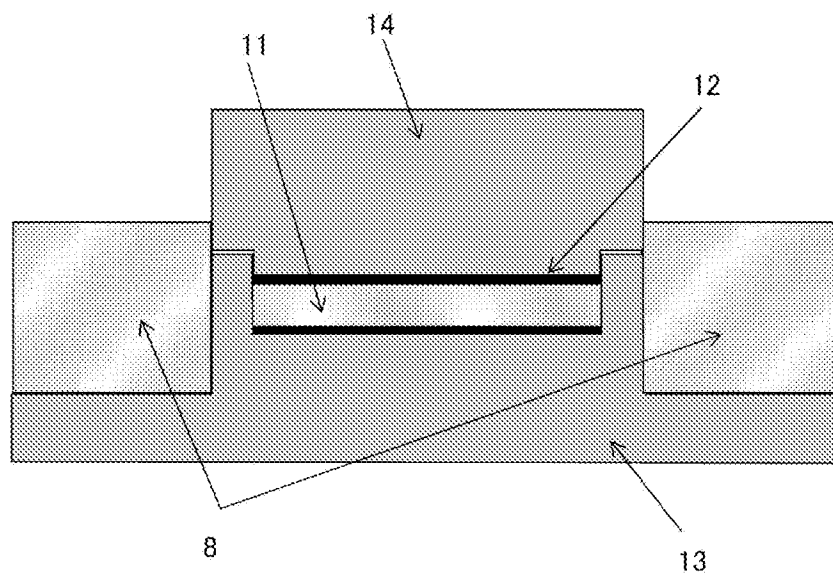
[図5]



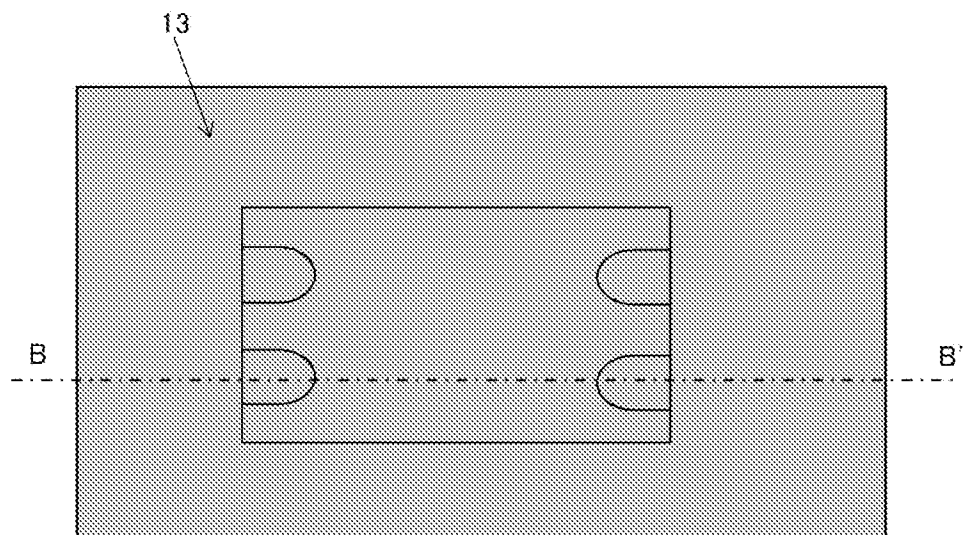
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C26/00(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C21/02(2006.01)n, C22C45/04(2006.01)n

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)

C22C26/00, C22C1/05, C22C21/02, C22C45/04

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2013/015158 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 31 January 2013 (31.01.2013), entire text & US 2014/0182824 A1 & EP 2738802 A1	1-5
A	JP 2012-117085 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2010/007974 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text & US 2011/0198771 A1 & EP 2325153 A1	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
25 September 2015 (25.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C26/00(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C21/02(2006.01)n, C22C45/04(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C22C26/00, C22C1/05, C22C21/02, C22C45/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	WO 2013/015158 A1（電気化学工業株式会社）2013.01.31, 全文 & US 2014/0182824 A1 & EP 2738802 A1	1-5
A	JP 2012-117085 A（電気化学工業株式会社）2012.06.21, 全文 （ファミリーなし）	1-5
A	WO 2010/007974 A1（電気化学工業株式会社）2010.01.21, 全文 & US 2011/0198771 A1 & EP 2325153 A1	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

2 5 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

川村 裕二

4 K

3 3 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5