

(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3月11日(11.03.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/044844 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 37/02 (2006.01) H01L 23/36 (2006.01)
H01L 23/12 (2006.01) H05K 3/38 (2006.01)
H01L 23/13 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/031238

(22) 国際出願日: 2020年8月19日(19.08.2020)

(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 2019-159566 2019年9月2日(02.09.2019) JP
特願 2020-134070 2020年8月6日(06.08.2020) 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: 寺▲崎▼伸幸 (TERASAKI Nobuyuki); 〒3308508 埼玉県さいたま市大宮区北袋町

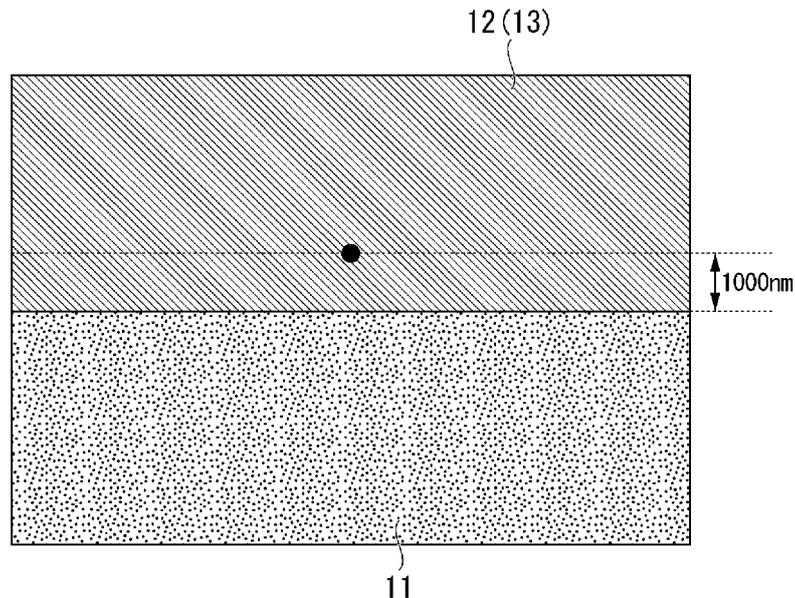
一丁目600番地 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP).

(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, 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.

(54) Title: COPPER/CERAMIC JOINED BODY AND INSULATIVE CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 銅/セラミックス接合体、及び、絶縁回路基板



(57) Abstract: This copper/ceramic joined body (10) is formed by joining a ceramic member (11) and a copper member (12, 13) that comprises copper or a copper alloy. When concentration measurement is performed by an energy dispersive X-ray analysis method at a position 1000 nm away, to the copper member (12, 13) side, from a joint interface between the copper member (12, 13) and the ceramic member (11), if the total value of Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, and Mn is defined as 100 atom%, the total concentration of Al, Si, Zn, and Mn is not more than 3 atom%.



WO 2021/044844 A1

(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))

(57) 要約 : この銅/セラミックス接合体(10)は、銅又は銅合金からなる銅部材(12、13)と、セラミックス部材(11)とが接合されてなり、銅部材(12、13)とセラミックス部材(11)との接合界面から銅部材(12、13)側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Al, Si, Zn, Mnの合計濃度が3原子%以下である。

明 細 書

発明の名称：銅／セラミックス接合体、及び、絶縁回路基板

技術分野

[0001] この発明は、銅又は銅合金からなる銅部材と、セラミックス部材とが接合されてなる銅／セラミックス接合体、及び、セラミックス基板の表面に、銅又は銅合金からなる銅板が接合されてなる絶縁回路基板に関する。

本願は、2019年9月2日に、日本に出願された特願2019-159566号、2020年8月6日に、日本に出願された特願2020-134070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] パワーモジュール、LEDモジュール及び熱電モジュールにおいては、絶縁層の一方の面に導電材料からなる回路層を形成した絶縁回路基板に、パワー半導体素子、LED素子及び熱電素子が接合された構造とされている。

風力発電、電気自動車、ハイブリッド自動車等を制御するために用いられる大電力制御用のパワー半導体素子は、動作時の発熱量が多いことから、これを搭載する基板としては、セラミックス基板と、このセラミックス基板の一方の面に導電性の優れた金属板を接合して形成した回路層と、を備えた絶縁回路基板が、従来から広く用いられている。絶縁回路基板としては、セラミックス基板の他方の面に金属板を接合して金属層を形成したのも提供されている。

[0003] 特許文献1には、セラミックス基板の一方の面及び他方の面に、銅板を接合することにより回路層及び金属層を形成した絶縁回路基板が提案されている。この特許文献1においては、セラミックス基板の一方の面及び他方の面に、Ag-Cu-Ti系ろう材を介在させて銅板を配置し、加熱処理を行うことにより銅板が接合されている（いわゆる活性金属ろう付け法）。この活性金属ろう付け法では、活性金属であるTiが含有されたろう材を用いているため、熔融したろう材とセラミックス基板との濡れ性が向上し、セラミッ

クス基板と銅板とが良好に接合される。

[0004] 特許文献1に記載された活性金属ろう付け法によってセラミックス基板と銅板とを接合した場合には、セラミックス基板と銅板との接合界面にTiN層が形成される。このTiN層は硬く脆いため、冷熱サイクル負荷時にセラミックス基板に割れが発生するおそれがあった。

[0005] 特許文献2においては、Cu-Mg-Ti系ろう材を用いて、セラミックス基板と銅板とを接合した絶縁回路基板が提案されている。

この特許文献2においては、窒素ガス雰囲気下にて560~800℃で加熱することによって接合する構成とされており、Cu-Mg-Ti合金中のMgは昇華して接合界面には残存せず、かつ、窒化チタン(TiN)が実質的に形成しないものとされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第3211856号公報

特許文献2：特許第4375730号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 最近では、絶縁回路基板に搭載される半導体素子の発熱温度が高くなる傾向にあり、絶縁回路基板には、従来にも増して、厳しい冷熱サイクルに耐えることができる冷熱サイクル信頼性が求められている。

特許文献2のように、Cu-Mg-Ti系ろう材を用いた場合には、接合界面にはCuとMgの液相が生じる。ここで、接合界面において不純物元素が多く存在すると、接合界面の液相が凝固した際に微細な金属間化合物が析出し、セラミックス基板と銅板との接合界面近傍が析出硬化する。このため、厳しい冷熱サイクルを負荷した際に、セラミックス基板に割れが発生するおそれがあった。

[0008] 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、厳しい冷熱サ

イクルを負荷した場合であっても、セラミックス部材における割れの発生を抑制でき、冷熱サイクル信頼性に優れた銅／セラミックス接合体、及び、この銅／セラミックス接合体からなる絶縁回路基板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

- [0009] 前述の課題を解決するために、本発明の一態様の銅／セラミックス接合体（以下、「本発明の銅／セラミックス接合体」と称する）は、銅又は銅合金からなる銅部材と、セラミックス部材とが接合されてなる銅／セラミックス接合体であって、前記銅部材と前記セラミックス部材との接合界面から前記銅部材側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Al, Si, Zn, Mnの合計濃度が3原子%以下とされていることを特徴としている。
- [0010] 本発明の銅／セラミックス接合体によれば、接合界面において、不純物元素（Al, Si, Zn, Mn）の濃度が十分に低く、接合界面において微細な金属間化合物の析出を抑えることができ、セラミックス部材と銅部材との接合界面近傍が析出硬化することを抑制できる。よって、厳しい冷熱サイクルを負荷した場合でも、セラミックス部材における割れの発生を抑制することが可能となる。
- [0011] 本発明の銅／セラミックス接合体においては、前記銅部材と前記セラミックス部材との接合界面から前記銅部材側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Alの濃度が2原子%以下とされていることが好ましい。
- この場合、接合界面において不純物元素であるAlの濃度が上述のように規制されているので、セラミックス部材と銅部材との接合界面近傍が析出硬化することをさらに抑制できる。
- [0012] 本発明の銅／セラミックス接合体においては、前記銅部材と前記セラミッ

クス部材との接合界面から前記銅部材側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Siの濃度が2原子%以下とされていることが好ましい。

この場合、接合界面において不純物元素であるSiの濃度が上述のように規制されているので、セラミックス部材と銅部材との接合界面近傍が析出硬化することをさらに抑制できる。

[0013] 本発明の銅／セラミックス接合体においては、前記銅部材と前記セラミックス部材との接合界面から前記銅部材側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、ZnとMnの合計濃度が2原子%以下とされていることが好ましい。

この場合、接合界面において不純物元素であるZnとMnの合計濃度が上述のように規制されているので、セラミックス部材と銅部材との接合界面近傍が析出硬化することをさらに抑制できる。

[0014] 本発明の他態様の絶縁回路基板（以下、「本発明の絶縁回路基板」と称する）は、セラミックス基板の表面に、銅又は銅合金からなる銅板が接合されてなる絶縁回路基板であって、前記銅板と前記セラミックス基板との接合界面から前記銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Al, Si, Zn, Mnの合計濃度が3原子%以下とされていることを特徴としている。

[0015] 本発明の絶縁回路基板によれば、接合界面において、不純物元素（Al, Si, Zn, Mn）の濃度が十分に低く、接合界面において微細な金属間化合物の析出を抑えることができ、セラミックス基板と銅板との接合界面近傍が析出硬化することを抑制できる。よって、厳しい冷熱サイクルを負荷した場合でも、セラミックス基板における割れの発生を抑制することが可能となり、冷熱サイクル信頼性に優れている。

[0016] 本発明の絶縁回路基板においては、前記銅板と前記セラミックス基板との接合界面から前記銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Alの濃度が2原子%以下とされていることが好ましい。

この場合、接合界面において不純物元素であるAlの濃度が上述のように規制されているので、セラミックス基板と銅板との接合界面近傍が析出硬化することをさらに抑制できる。

[0017] 本発明の絶縁回路基板においては、前記銅板と前記セラミックス基板との接合界面から前記銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Siの濃度が2原子%以下とされていることが好ましい。

この場合、接合界面において不純物元素であるSiの濃度が上述のように規制されているので、セラミックス基板と銅板との接合界面近傍が析出硬化することをさらに抑制できる。

[0018] 本発明の絶縁回路基板においては、前記銅板と前記セラミックス基板との接合界面から前記銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、ZnとMnの合計濃度が2原子%以下とされていることが好ましい。

この場合、接合界面において不純物元素であるZnとMnの合計濃度が上述のように規制されているので、セラミックス基板と銅板との接合界面近傍が析出硬化することをさらに抑制できる。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、厳しい冷熱サイクルを負荷した場合であっても、セラミックス部材における割れの発生を抑制でき、冷熱サイクル信頼性に優れた銅／セラミックス接合体、及び、この銅／セラミックス接合体からなる絶縁回

路基板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の実施形態に係る絶縁回路基板を用いたパワーモジュールの概略説明図である。

[図2]本発明の実施形態に係る絶縁回路基板の回路層（金属層）とセラミックス基板との接合界面の拡大説明図である。

[図3]本発明の実施形態に係る絶縁回路基板の製造方法のフロー図である。

[図4]本発明の実施形態に係る絶縁回路基板の製造方法の概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0021] 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。

本実施形態に係る銅／セラミックス接合体は、セラミックスからなるセラミックス部材としてのセラミックス基板11と、銅又は銅合金からなる銅部材としての銅板22（回路層12）及び銅板23（金属層13）とが接合されてなる絶縁回路基板10である。図1に、本実施形態である絶縁回路基板10を備えたパワーモジュール1を示す。

[0022] このパワーモジュール1は、回路層12及び金属層13が配設された絶縁回路基板10と、回路層12の一方の面（図1において上面）に接合層2を介して接合された半導体素子3と、金属層13の他方側（図1において下側）に配置されたヒートシンク30と、を備えている。

[0023] 半導体素子3は、Si等の半導体材料で構成されている。この半導体素子3と回路層12は、接合層2を介して接合されている。

接合層2は、例えばSn-Ag系、Sn-In系、若しくはSn-Ag-Cu系のはんだ材で構成されている。

[0024] ヒートシンク30は、前述の絶縁回路基板10からの熱を放散する。このヒートシンク30は、銅又は銅合金で構成されており、本実施形態ではりん脱酸銅で構成されている。このヒートシンク30には、冷却用の流体が流れるための流路31が設けられている。

本実施形態においては、ヒートシンク30と金属層13とが、はんだ材か

らなるはんだ層32によって接合されている。このはんだ層32は、例えばSn-Ag系、Sn-In系、若しくはSn-Ag-Cu系のはんだ材で構成されている。

[0025] 本実施形態である絶縁回路基板10は、図1に示すように、セラミックス基板11と、このセラミックス基板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、セラミックス基板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。

[0026] セラミックス基板11は、絶縁性および放熱性に優れた窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）、窒化アルミニウム（ AlN ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）等のセラミックスで構成されている。本実施形態では、セラミックス基板11は、特に放熱性の優れた窒化アルミニウム（ AlN ）で構成されている。セラミックス基板11の厚さは、例えば、0.2mm以上1.5mm以下の範囲内に設定されており、本実施形態では、0.635mmに設定されている。

[0027] 回路層12は、図4に示すように、セラミックス基板11の一方の面（図4において上面）に、銅又は銅合金からなる銅板22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、回路層12は、無酸素銅の圧延板がセラミックス基板11に接合されることで形成されている。

回路層12となる銅板22の厚さは0.1mm以上2.0mm以下の範囲内に設定されており、本実施形態では、0.6mmに設定されている。

銅板22における不純物（Al, Si, Zn, Mn）の合計濃度は、0.1mass%以下が好ましく、0.04mass%以下がより好ましい。

銅板22として、タフピッチ銅を用いることもできる。

[0028] 金属層13は、図4に示すように、セラミックス基板11の他方の面（図4において下面）に、銅又は銅合金からなる銅板23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13は、無酸素銅の圧延板がセラミックス基板11に接合されることで形成されている。

金属層13となる銅板23の厚さは0.1mm以上2.0mm以下の範囲内に設定されており、本実施形態では、0.6mmに設定されている。

銅板23における不純物(AI, Si, Zn, Mn)の合計濃度は、0.1mass%以下が好ましく、0.04mass%以下がより好ましい。

銅板23として、タフピッチ銅を用いることもできる。

[0029] セラミックス基板11と回路層12(金属層13)との接合界面においては、図2に示すように、セラミックス基板11と回路層12(及び金属層13)の接合界面から回路層12(及び金属層13)側へ1000nm離間した位置においてエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, AI, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、AI, Si, Zn, Mnの合計濃度が3原子%以下とされている。これにより、接合界面において微細な金属間化合物の析出を抑えることができ、セラミックス基板11と回路層12(及び金属層13)との接合界面近傍が析出硬化することを抑制し、冷熱サイクル負荷時のセラミックス基板11の割れの発生を抑制することが可能となる。

より厳しい環境下でもセラミックス基板11割れの発生を抑制するためには、AI, Si, Zn, Mnの合計濃度は、2原子%以下であることが好ましい。

[0030] 本実施形態においては、上述のように測定されたAIの濃度が2原子%以下とされていることが好ましく、1.5原子%以下とされていることがより好ましい。

上述のように測定されたSiの濃度が2原子%以下とされていることが好ましく、1.5原子%以下とされていることがより好ましい。

上述のように測定されたZnとMnの合計濃度が2原子%以下とされていることが好ましく、1原子%以下とされていることがより好ましい。

[0031] 以下に、本実施形態に係る絶縁回路基板10の製造方法について、図3及び図4を参照して説明する。

[0032] (セラミックス基板洗浄工程S01)

まず、セラミックス基板11を準備し、このセラミックス基板11の接合面の洗浄を行う。本実施形態においては、図4に示すように、処理液51を用いてセラミックス基板11の表面を洗浄する。セラミックス基板11の表面は、処理液51にセラミックス基板11を浸漬させることで洗浄してもよい。処理条件は使用する処理液51に応じて設定することが好ましい。以下に、各種処理液を使用した場合の処理条件を示す。

塩酸を用いる場合には、 HCl の濃度を8mass%以上20mass%以下、処理温度を28℃以上40℃以下、処理時間を3分以上10分以下とする。

硝酸を用いる場合には、 HNO_3 の濃度を5mass%以上30mass%以下とした水溶液とし、処理温度を28℃以上40℃以下、処理時間を3分以上10分以下とする。

水酸化ナトリウム水溶液を用いる場合には、 NaOH の濃度を1mass%以上4mass%以下、処理温度を28℃以上40℃以下、処理時間を1分以上5分以下とする。

炭酸水素ナトリウム水溶液を用いる場合には、 NaHCO_3 の濃度を1mass%以上4mass%以下、処理温度を28℃以上40℃以下、処理時間を1分以上5分以下とする。

[0033] (接合材配置工程S02)

次に、図4に示すように、回路層12となる銅板22とセラミックス基板11との間、及び、金属層13となる銅板23とセラミックス基板11との間に、それぞれ接合材を配置する。

接合材としては、Mg単独、Mgと活性金属(Ti, Zr, Hf, Nbから選択される1種又は2種以上)の組み合わせや、MgとCuの組み合わせた接合材を用いることができる。

接合材は、ペーストや箔材として銅板とセラミックス基板との間に配置することができる。ペーストを用いる場合、ペーストのフィラーとしてMg(Mg粉末)や活性金属(活性金属粉末)を用いることができる。フィラーと

してこれらの水素化物を用いることもできる。

[0034] 箔材を用いる場合、Mg箔と活性金属箔をそれぞれ重ねて配置することができる。また、Mgと活性金属の合金箔を用いることもできる。さらに、Mg箔と活性金属箔をクラッドとして用いることもできる。

銅板とセラミックス基板との間に、Mg蒸着膜、又は、Mgと活性金属の蒸着膜を配置し、これを接合材としてもよい。蒸着膜は、銅板又はセラミックス基板の少なくとも一方に設けることもできるし、両方に設けることもできる。Mgと活性金属の蒸着膜とする場合、共蒸着としてもよいし、Mgと活性金属をそれぞれ蒸着し、積層した膜としてもよい。蒸着膜は、例えば、スパッタ法や蒸着法で形成することができる。

[0035] 接合材として活性金属を用いる場合、活性金属の量が $0.4 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上 $18.8 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以下となるよう配置するとよい。この場合、Mgの量は $14 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上 $86 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以下とするとよい。

活性金属を配設した場合には、セラミックス基板との反応によって接合界面におけるAl濃度及びSi濃度が上昇するおそれがあるため、セラミックス基板の清浄や配置するMg、活性金属、Cuにおける不純物量を十分に制御する必要がある。

配置するMgにおける純度は99.0%以上とすることが好ましく、不純物(AI, Si, Zn, Mn)の合計濃度は1.0mass%以下が好ましく、0.3mass%以下がより好ましい。

配置する活性金属における純度は99.2%以上とすることが好ましく、不純物(AI, Si, Zn, Mn)の合計濃度は0.5mass%以下が好ましく、0.3mass%以下がより好ましい。

これらの不純物の濃度及び純度はICP発光分光分析法で測定することができる。

MgとCuの組み合わせた接合材を用いる場合には、活性金属を用いる場合と同様に用いることができる。

[0036] 本実施形態では、銅板22とセラミックス基板11との間、及び、銅板23とセラミックス基板11との間に、それぞれMg箔25を配置している。

Mg箔25においては、Al, Si, Zn, Mnの合計濃度が1mass%以下に制限されている。

この接合材配置工程S02では、配置するMg量を $7\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以上 $143\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 以下の範囲内としている。

[0037] (積層工程S03)

次に、銅板22とセラミックス基板11を、Mg箔25を介して積層するとともに、セラミックス基板11と銅板23を、Mg箔25を介して積層する。

[0038] (接合工程S04)

次に、積層された銅板22、Mg箔25、セラミックス基板11、Mg箔25、銅板23を、積層方向に加圧するとともに、真空炉内に装入して加熱し、銅板22とセラミックス基板11と銅板23を接合する。

接合工程S04における加圧荷重は、 0.049MPa 以上 3.4MPa 以下の範囲内とすることが好ましい。

接合工程S04における加熱温度は、 500°C 以上 850°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、 5min 以上 180min 以下の範囲内とすることが好ましい。

接合工程S04における真空度は、 $1\times 10^{-6}\text{Pa}$ 以上 $5\times 10^{-2}\text{Pa}$ 以下の範囲内とすることが好ましい。

[0039] 以上のように、セラミックス基板洗浄工程S01、接合材配置工程S02と、積層工程S03と、接合工程S04とによって、本実施形態である絶縁回路基板10が製造される。

[0040] (ヒートシンク接合工程S05)

次に、絶縁回路基板10の金属層13の他方の面側にヒートシンク30を接合する。

絶縁回路基板10とヒートシンク30とを、はんだ材を介して積層して加

熱炉に装入し、第2はんだ層32を介して絶縁回路基板10とヒートシンク30とをはんだ接合する。

[0041] (半導体素子接合工程S06)

次に、絶縁回路基板10の回路層12の一方の面に、半導体素子3をはんだ付けにより接合する。

上述の工程により、図1に示すパワーモジュール1が製出される。

[0042] 以上のような構成とされた本実施形態の絶縁回路基板10(銅/セラミックス接合体)によれば、回路層12(及び金属層13)とセラミックス基板11との接合界面から回路層12側(及び金属層13側)へ1000nm離れた位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Al, Si, Zn, Mnの合計濃度が3原子%以下とされているので、接合界面において、不純物元素(Al, Si, Zn, Mn)の濃度が十分に低く、接合界面において微細な金属間化合物の析出を抑えることができ、セラミックス基板11と回路層12(及び金属層13)との接合界面近傍が析出硬化することを抑制できる。よって、厳しい冷熱サイクルを負荷した場合でも、セラミックス基板11における割れの発生を抑制することが可能となり、冷熱サイクル信頼性に優れた絶縁回路基板10を得ることができる。

[0043] 本実施形態において、上述の接合界面におけるAlの濃度が2原子%以下に制限されている場合、あるいは、上述の接合界面におけるSiの濃度が2原子%以下に制限されている場合、さらに、上述のZnとMnの合計濃度が2原子%以下に制限されている場合には、セラミックス基板11と回路層12(及び金属層13)との接合界面近傍が析出硬化することをさらに抑制できる。

[0044] 本実施形態においては、セラミックス基板洗浄工程S01において、セラミックス基板11の接合面を洗浄するとともに、接合材配置工程S02において、配設するMgにおける不純物(Al, Si, Zn, Mn)の合計濃度

を 1 m a s s %以下に制限しているので、上述の接合界面における不純物（Al, Si, Zn, Mn）の合計濃度を 3 原子%以下とすることが可能となる。

[0045] 本実施形態では、接合材配置工程 S O 2 において、Mg 量を $7 \mu\text{mol} / \text{cm}^2$ 以上 $143 \mu\text{mol} / \text{cm}^2$ 以下の範囲内としているので、界面反応に必要な液相を十分に得ることができる。

よって、銅板 2 2, 2 3 とセラミックス基板 1 1 とが確実に接合された絶縁回路基板 1 0（銅／セラミックス接合体）を得ることができる。

[0046] 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、絶縁回路基板に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、絶縁回路基板の回路層に 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。

[0047] 本実施形態の絶縁回路基板では、回路層と金属層がともに銅又は銅合金からなる銅板によって構成された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、回路層とセラミックス基板とが本発明の銅／セラミックス接合体で構成されていれば、金属層の材質や接合方法に限定はなく、金属層がなくてもよいし、金属層がアルミニウム又はアルミニウム合金で構成されていてもよく、銅とアルミニウムの積層体で構成されていてもよい。

一方、金属層とセラミックス基板とが本発明の銅／セラミックス接合体で構成されていれば、回路層の材質や接合方法に限定はなく、回路層がアルミニウム又はアルミニウム合金で構成されていてもよく、銅とアルミニウムの積層体で構成されていてもよい。

[0048] 本実施形態の絶縁回路基板では、セラミックス基板として、窒化アルミニ

ウム (AlN) で構成されたものを例に挙げて説明したが、これに限定されることはなく、アルミナ (Al₂O₃)、窒化ケイ素 (Si₃N₄) 等の他のセラミックス基板を用いたものであってもよい。

実施例

[0049] 以下に、本発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果について説明する。

[0050] まず、表1、2に記載のセラミックス基板 (40mm×40mm) を準備した。厚さは、AlN及びAl₂O₃は0.635mm、Si₃N₄は0.32mmとした。

そして、表1、2に示す処理液を用いて以下の条件で、セラミックス基板の表面を洗浄処理した。

表1、2において「HCl」は、HClの濃度が12mass%の塩酸を用いて、処理温度35℃、処理時間5分の条件で実施した。

表1、2において「HNO₃」は、HNO₃の濃度が10mass%の水溶液を用いて、処理温度35℃、処理時間7分の条件で実施した。

表1、2において「NaOH」は、NaOHの濃度が1mass%の水溶液を用いて、処理温度30℃、処理時間1分の条件で実施した。

表1、2において「NaHCO₃」は、NaHCO₃の濃度が1.5mass%の水溶液を用いて、処理温度30℃、処理時間1分の条件で実施した。

比較例1、3、11、13では、セラミックス基板の洗浄処理を実施しなかった。

比較例2、12では、HNO₃の濃度が2mass%の水溶液を用いて、処理温度35℃、処理時間20分の条件で実施した。

比較例4では、NaOHの濃度が8mass%の水溶液を用いて、処理温度30℃、処理時間3分の条件で実施した。

比較例5、14では、HClの濃度が3mass%の塩酸を用いて、処理温度35℃、処理時間1分の条件で実施した。

比較例15では、NaHCO₃の濃度が0.5mass%の水溶液を用いて

、処理温度30℃、処理時間3分の条件で実施した。

[0051] 上述のように、洗浄処理を実施したセラミックス基板の両面に、無酸素銅からなる銅板（37mm×37mm×厚さ0.3mm）を、表1, 2に示す接合材を用いて、銅板とセラミックス基板とを接合し、絶縁回路基板（銅／セラミックス接合体）を得た。接合時の真空炉の真空度は 3×10^{-3} Pa、接合温度を800℃、保持時間を60分、加圧荷重を0.98 MPaとした。

接合材として用いた各元素の原料の純度を表1, 2に示す。接合材は箔材を用いた。

[0052] 得られた絶縁回路基板（銅／セラミックス接合体）について、接合界面近傍の不純物濃度、及び、冷熱サイクル負荷後のセラミックス基板の割れについて、以下のようにして評価した。

[0053] （接合界面における不純物濃度）

走査型透過電子顕微鏡（FEI社製Titan ChemiSTEM）及びEDS検出器（サーモサイエンティフィック社製NSS7）を用いて、銅板とセラミックス基板の接合界面近傍の濃度測定を実施した。

加速電圧200kVにおいて、接合界面から銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%とし、活性金属（Ti, Zr, Nb, Hf）, Al, Si, Zn, Mnの各濃度を測定した。測定は5箇所で行い、測定した5箇所の平均を、各元素の接合界面の濃度とした。評価結果を表1, 2に示す。

[0054] （冷熱サイクル負荷後のセラミックス基板の割れ）

セラミックス基板の材質に応じて下記の雰囲気を通炉させた後、SAT検査により、銅板とセラミックス基板の接合界面を検査し、セラミックス割れの有無を判定した。評価結果を表1に示す。

AlN, Al₂O₃の場合：-78℃×2min ↔ 350℃×2minを10回

Si₃N₄の場合：-78℃×2min↔350℃×2minを20回

[0055] [表1]

	セラミックス基板		接合材			接合界面の濃度※1 (原子%)						セラミックス基板の割れの有無
	材質	洗浄処理	組成	元素の純度 (mass%)		Al	Si	Zn	Mn	Zn+Mn	合計	
				Mg	Ti							
本発明例1	AlN	無	Mg-65mass%Ti	99.4	99.5	1.3	0.4	0.7	0.5	1.2	2.9	無
本発明例2	AlN	HCl	Mg-65mass%Ti	99.8	99.4	0.5	0.2	0.3	0.1	0.4	1.1	無
本発明例3	AlN	HNO ₃	Mg	99.4	-	0.6	0.2	0.1	0.3	0.4	1.2	無
本発明例4	Si ₃ N ₄	無	Mg	99.8	-	0.1	1.5	0.0	0.1	0.1	1.7	無
本発明例5	Si ₃ N ₄	無	Mg-35mass%Ti	99.3	99.3	0.2	0.1	1.2	0.8	2.0	2.3	無
本発明例6	Si ₃ N ₄	NaOH	Mg-80mass%Ti	99.9	99.3	0.3	2.0	0.1	0.2	0.3	2.6	無
本発明例7	Al ₂ O ₃	無	Mg-65mass%Ti	99.2	99.5	1.5	0.6	0.3	0.2	0.5	2.6	無
本発明例8	Al ₂ O ₃	NaHCO ₃	Mg	99.2	-	2.0	0.4	0.1	0.1	0.2	2.6	無
比較例1	AlN	無	Mg-65mass%Ti	98.2	99.5	2.8	0.2	0.3	0.0	0.3	3.3	有
比較例2	AlN	有	Mg	98.5	-	0.4	0.2	1.1	1.6	2.7	3.3	有
比較例3	Si ₃ N ₄	無	Mg-35mass%Ti	98.4	99.3	1.2	0.9	0.6	0.5	1.1	3.2	有
比較例4	Si ₃ N ₄	有	Mg-80mass%Ti	98.6	99.3	0.4	3.3	0.2	0.0	0.2	3.9	有
比較例5	Al ₂ O ₃	有	Mg	98.5	-	4.1	0.6	0.1	0.0	0.1	4.8	有

※1 接合界面から銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散型X線分析法により濃度測定し、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときの、各元素の原子比

[0056] [表2]

	セラミックス基板		接合材			接合界面の濃度※1 (原子%)						セラミックス基板の割れの有無
	材質	洗浄処理	組成	元素の純度 (mass%)		Al	Si	Zn	Mn	Zn+Mn	合計	
				Mg	活性金属							
本発明例11	AlN	無	Mg-73mass%Zr	99.7	99.4	0.5	0.1	0.1	0.3	0.4	1.0	無
本発明例12	AlN	HCl	Mg-78mass%Nb	99.2	99.2	2.0	0.1	0.4	0.5	0.9	3.0	無
本発明例13	AlN	HNO ₃	Mg	99.2	-	1.7	0.1	0.6	0.5	1.1	2.9	無
本発明例14	Si ₃ N ₄	無	Mg	99.0	-	0.3	0.5	1.3	0.7	2.0	2.8	無
本発明例15	Si ₃ N ₄	無	Mg-61mass%Hf	99.3	99.3	0.1	1.5	0.5	0.8	1.3	2.9	無
本発明例16	Si ₃ N ₄	NaOH	Mg-85mass%Zr	99.7	99.4	0.1	2.0	0.3	0.2	0.5	2.6	無
本発明例17	Al ₂ O ₃	無	Mg-73mass%Zr	99.2	99.4	1.5	0.6	0.4	0.5	0.9	3.0	無
本発明例18	Al ₂ O ₃	NaHCO ₃	Mg	99.3	-	0.3	0.4	0.8	0.6	1.4	2.1	無
比較例11	AlN	無	Mg-73mass%Zr	97.2	99.4	2.4	0.3	1.1	0.8	1.9	4.6	有
比較例12	AlN	有	Mg	97.2	-	1.6	0.2	1.2	1.4	2.6	4.4	有
比較例13	Si ₃ N ₄	無	Mg-61mass%Hf	97.4	99.3	0.7	1.2	0.9	1.0	1.9	3.8	有
比較例14	Si ₃ N ₄	有	Mg-85mass%Zr	98.5	99.4	0.6	2.9	0.8	0.5	1.3	4.8	有
比較例15	Al ₂ O ₃	有	Mg	98.2	-	3.3	0.5	0.6	0.5	1.1	4.9	有

※1 接合界面から銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散型X線分析法により濃度測定し、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときの、各元素の原子比

[0057] 接合界面においてAl, Si, Zn, Mnの合計濃度が3原子%を超えた

比較例 1 - 5 および比較例 11 - 15 においては、冷熱サイクル負荷後にセラミックス基板の割れが確認された。

比較例 1、3、11、13 では、セラミックス基板の表面の洗浄処理を実施せず、また、接合材における元素の純度が低かったため、接合界面において Al, Si, Zn, Mn の合計濃度が 3 原子% を超え、冷熱サイクル負荷後にセラミックス基板の割れが確認された。

比較例 2、4、5、12、14、15 では、セラミックス基板の表面処理を実施したものの、接合材における元素 (Mg) の純度が低かったため、接合界面において Al, Si, Zn, Mn の合計濃度が 3 原子% を超え、冷熱サイクル負荷後にセラミックス基板の割れが確認された。

これに対して、接合界面において Al, Si, Zn, Mn の合計濃度が 3 原子% 以下に制限された本発明例 1 - 8 および本発明例 11 - 18 においては、冷熱サイクル負荷後にセラミックス基板の割れが確認されなかった。

[0058] 以上の結果、本発明例によれば、厳しい冷熱サイクルを負荷した場合であっても、セラミックス部材における割れの発生を抑制でき、冷熱サイクル信頼性に優れた銅/セラミックス接合体、及び、この銅/セラミックス接合体からなる絶縁回路基板を提供することが確認された。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明によれば、厳しい冷熱サイクルを負荷した場合であっても、セラミックス部材における割れの発生を抑制でき、冷熱サイクル信頼性に優れた銅/セラミックス接合体、及び、この銅/セラミックス接合体からなる絶縁回路基板を提供することができる。

符号の説明

- [0060] 10 絶縁回路基板 (銅/セラミックス接合体)
11 セラミックス基板 (セラミックス部材)
12 回路層 (銅部材)
13 金属層 (銅部材)

請求の範囲

- [請求項1] 銅又は銅合金からなる銅部材と、セラミックス部材とが接合されてなる銅／セラミックス接合体であって、
- 前記銅部材と前記セラミックス部材との接合界面から前記銅部材側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Al, Si, Zn, Mnの合計濃度が3原子%以下であることを特徴とする銅／セラミックス接合体。
- [請求項2] 前記銅部材と前記セラミックス部材との接合界面から前記銅部材側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Alの濃度が2原子%以下であることを特徴とする請求項1に記載の銅／セラミックス接合体。
- [請求項3] 前記銅部材と前記セラミックス部材との接合界面から前記銅部材側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Siの濃度が2原子%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の銅／セラミックス接合体。
- [請求項4] 前記銅部材と前記セラミックス部材との接合界面から前記銅部材側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、ZnとMnの合計濃度が2原子%以下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銅／セラミックス接合体。
- [請求項5] セラミックス基板の表面に、銅又は銅合金からなる銅板が接合され

てなる絶縁回路基板であって、

前記銅板と前記セラミックス基板との接合界面から前記銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Al, Si, Zn, Mnの合計濃度が3原子%以下であることを特徴とする絶縁回路基板。

[請求項6]

前記銅板と前記セラミックス基板との接合界面から前記銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Alの濃度が2原子%以下であることを特徴とする請求項5に記載の絶縁回路基板。

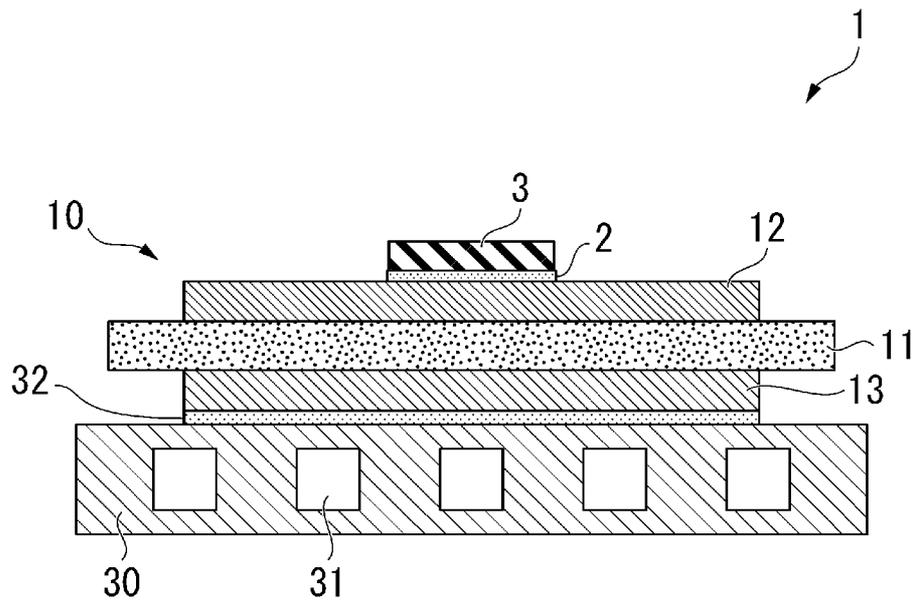
[請求項7]

前記銅板と前記セラミックス基板との接合界面から前記銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、Siの濃度が2原子%以下であることを特徴とする請求項5又は請求項6に記載の絶縁回路基板。

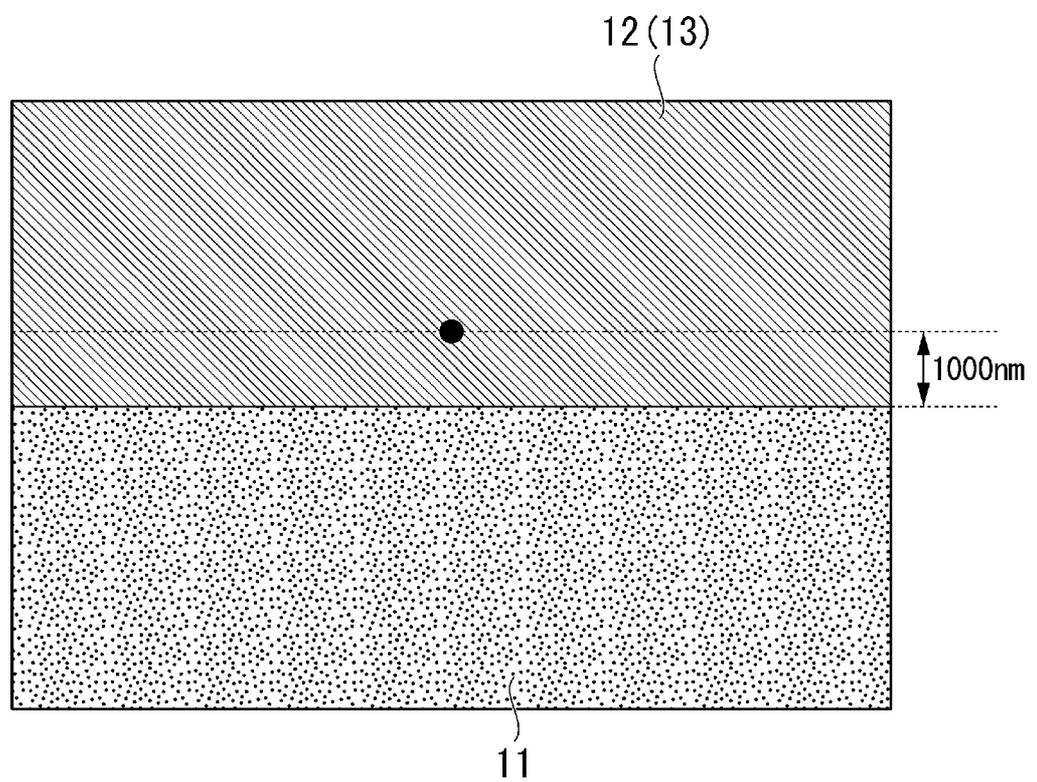
[請求項8]

前記銅板と前記セラミックス基板との接合界面から前記銅板側へ1000nm離間した位置でエネルギー分散X線分析法により濃度測定を行い、Cu, Mg, Ti, Zr, Nb, Hf, Al, Si, Zn, Mnの合計値を100原子%としたときに、ZnとMnの合計濃度が2原子%以下であることを特徴とする請求項5から請求項7のいずれか一項に記載の絶縁回路基板。

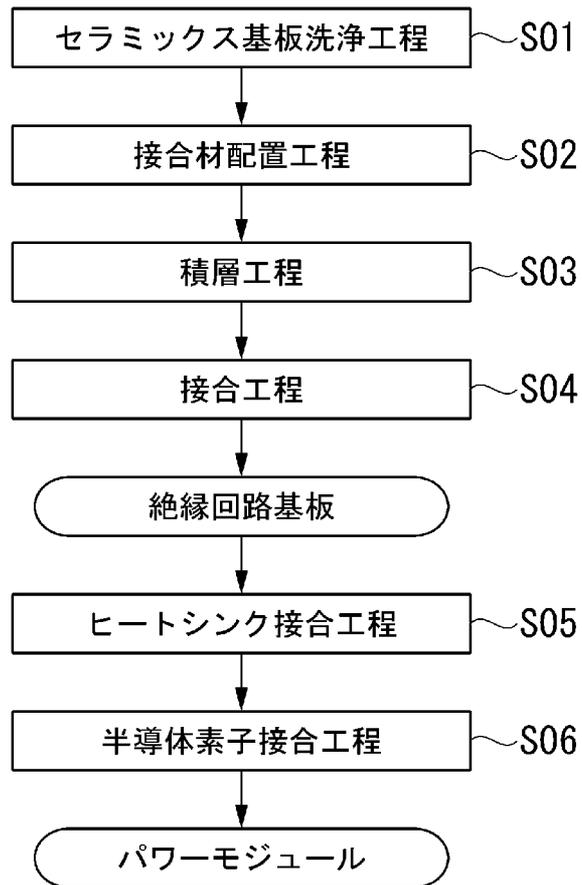
[図1]



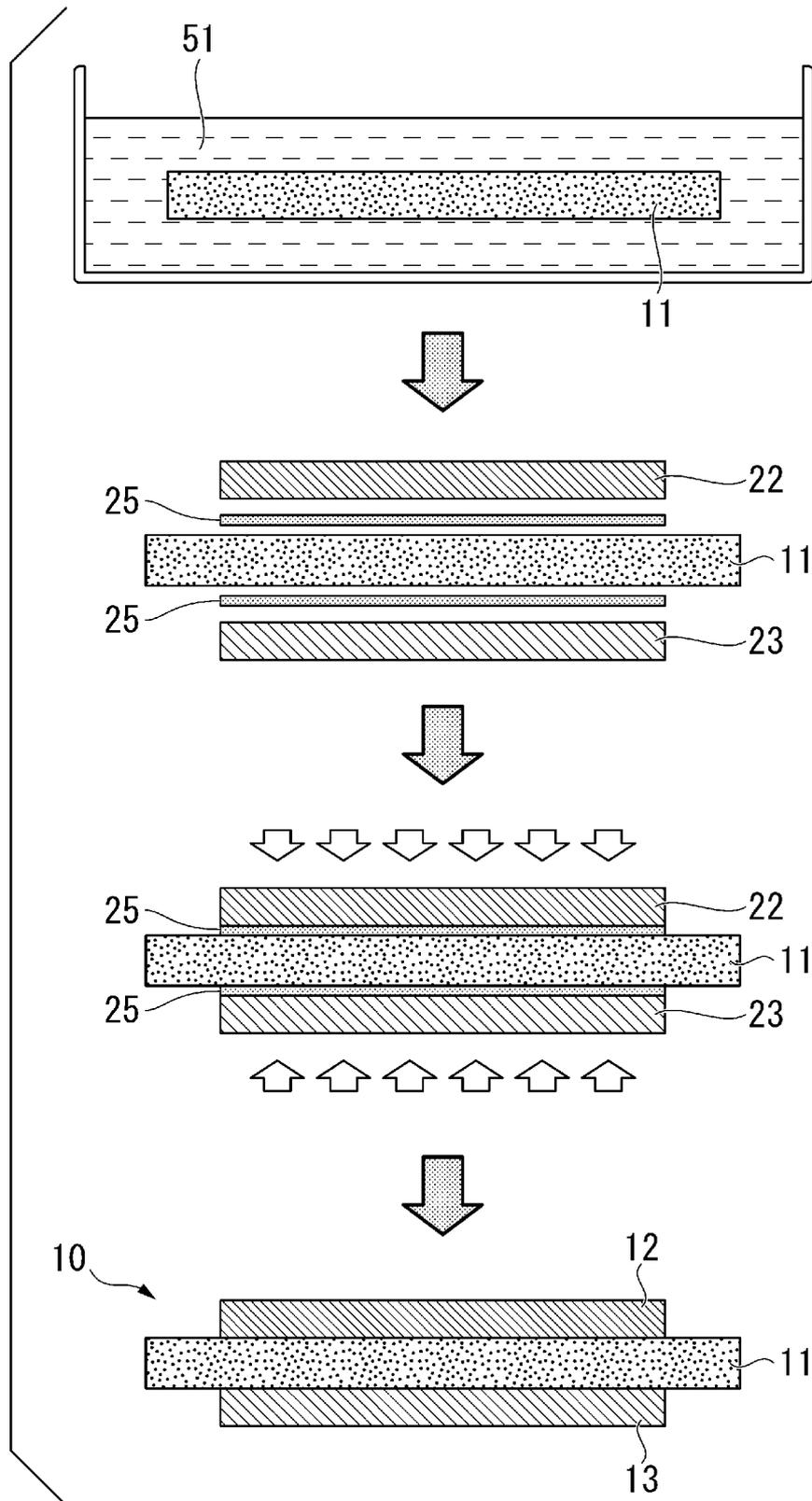
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/031238

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C04B 37/02(2006.01)i; H01L 23/12(2006.01)i; H01L 23/13(2006.01)i; H01L 23/36(2006.01)i; H05K 3/38(2006.01)i
 FI: C04B37/02 B; H05K3/38 D; H01L23/12 C; H01L23/12 J; H01L23/36 C
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C04B37/02; H01L23/12; H01L23/13; H01L23/36; H05K3/38

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	JP 2019-81690 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 30 May 2019 (2019-05-30) entire text	1-8
A	JP 2013-41924 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 28 February 2013 (2013-02-28) entire text	1-8
A	JP 2018-8869 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 18 January 2018 (2018-01-18) entire text	1-8
A	JP 2014-203880 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 27 October 2014 (2014-10-27) entire text	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 October 2020 (15.10.2020)	Date of mailing of the international search report 27 October 2020 (27.10.2020)
---	--

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/JP2020/031238

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2019-81690 A	30 May 2019	WO 2019/082970 A1	
JP 2013-41924 A	28 Feb. 2013	US 2014/0192486 A1 entire text WO 2013/024813 A1 EP 27 43978 A1 CN 103733329 A KR 10-2014-0041817 A	
JP 2018-8869 A	18 Jan. 2018	US 2019/0135706 A1 entire text WO 2018/003845 A1 EP 3480844 A1 CN 109417056 A	
JP 2014-203880 A	27 Oct. 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C04B 37/02(2006.01)i; H01L 23/12(2006.01)i; H01L 23/13(2006.01)i; H01L 23/36(2006.01)i; H05K 3/38(2006.01)i FI: C04B37/02 B; H05K3/38 D; H01L23/12 C; H01L23/12 J; H01L23/36 C		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C04B37/02; H01L23/12; H01L23/13; H01L23/36; H05K3/38 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020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	JP 2019-81690 A（三菱マテリアル株式会社）30.05.2019（2019-05-30） 全文	1-8
A	JP 2013-41924 A（三菱マテリアル株式会社）28.02.2013（2013-02-28） 全文	1-8
A	JP 2018-8869 A（三菱マテリアル株式会社）18.01.2018（2018-01-18） 全文	1-8
A	JP 2014-203880 A（三菱マテリアル株式会社）27.10.2014（2014-10-27） 全文	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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 15.10.2020	国際調査報告の発送日 27.10.2020	
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） 手島 理 4T 5083 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/031238

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-81690	A	30.05.2019	WO	2019/082970	A1	

JP	2013-41924	A	28.02.2013	US	2014/0192486	A1	
				全文			
				WO	2013/024813	A1	
				EP	2743978	A1	
				CN	103733329	A	
				KR	10-2014-0041817	A	

JP	2018-8869	A	18.01.2018	US	2019/0135706	A1	
				全文			
				WO	2018/003845	A1	
				EP	3480844	A1	
				CN	109417056	A	

JP	2014-203880	A	27.10.2014	(ファミリーなし)			
