

# 7 溶融成形プロセスによる銅-ダイヤモンド複合材料の作製

寺山 朗, 府山伸行, 砂本健市\*, 佐々木 元\*\*

Fabrication of Cu-Diamond composites by novel compression-casting process

TERAYAMA Akira, FUYAMA Nobuyuki, SUNAMOTO Ken-ichi and SASAKI Gen

To obtain material with high-thermal conductivity and low-thermal expansion, Cu-diamond composites were fabricated by novel compression-casting process. Effect of temperature of molten Cu and molding pressure on the density of Cu-60 vol.% diamond composite was investigated. The density of Cu-60 vol.% diamond composite increased with increasing the temperature of the molten Cu and the molding pressure. However, a number of pores were shown in microstructure of the composite because low wettability of the pure Cu matrix on the diamond surface. Addition of Ti on the Cu-diamond composite improved the wettability of the Cu matrix on the diamond surface. The Cu-60 vol.% diamond-2 vol.% Ti composite had higher-thermal conductivity and lower-thermal expansion of 422 W/mK and 6.5 ppm, respectively.

キーワード：銅-ダイヤモンド複合材料, 熱伝導率, 熱膨張率, 溶融成形

## 1 緒 言

自動車の電子化やエレクトロニクス部品の実装密度の増加を背景に、優れた放熱特性を有する材料開発が急がれている。中でも絶縁セラミックスと金属製ヒートシンクの熱膨張率ギャップを緩和するために用いられる放熱基板の開発が盛んである。この放熱基板は、高い熱伝導率と半導体に近い低い熱膨張率を併せ持つことが必要であり、従来 Cu-Mo や Al-SiC 等の金属マトリックスの複合材料が用いられてきた。これらの熱伝導率は概ね 300W/m·K 以下である。

近年、従来の材料よりも高い熱伝導率を有する Cu-ダイヤモンド複合材料が研究されている。ダイヤモンドは熱伝導率が高く、高純度な単結晶の理論値は 2000 W/m·K レベルとも言われている。複合材料において高い熱伝導率を得るには、熱伝導を阻害する空隙を抑制し、緻密化することが重要である。Ekimov ら<sup>1)</sup>は、Cu 粉末とダイヤモンド粒子を 8 GPa の高圧と 1800 °C の高温下で複合化し、熱伝導率が極めて高い 900 W/m·K レベルの Cu-ダイヤモンド複合材を作製している。しかし、特殊な装置を使用して高圧を印加するために作製できる複合材料の大きさは小さい物に限定される欠点がある。また、水内ら<sup>2)</sup>は放電焼結法で Cu-ダイヤモンド複合材を試作し、熱伝導率 654 W/m·K の優れた熱伝導率を引き出している。しかし、緻密化するためには焼結に 2.1ks 以上の長い時間を必要とし、実用化には改良の余地があると考えられる。

\*株式会社アカネ \*\*広島大学

短時間で緻密な複合材料を成形するには溶融成形が有利である。Ruch ら<sup>3)</sup>はスクイズキャスト法で作製した Al-ダイヤモンド複合材を報告しているが、Al とダイヤモンド粒子界面の接合が弱いため、熱伝導率が 130 W/m·K と低く、実用レベルには至っていない。

本研究では、高い熱伝導率と低い熱膨張率を有する放熱基板を開発するため、Cu-ダイヤモンド複合材料の作製条件を検討した。まず、通電焼結法で複合材料を作製した。一方、短時間で成形するには溶融成形が有利であるため、通電焼結装置を使って溶融成形も試みた。

## 2 銅-ダイヤモンド複合材料の焼結

原材料として、平均粒径 10 μm のアトマイズ Cu 粉末および #30/40 の大きさのダイヤモンド粒子を用いた。ダイヤモンド粒子は安価な研磨材用途の材料である。これらを Cu-60vol.%ダイヤモンドの組成になるよう混合した。その後、混合粉末を黒鉛製の型に充填し、通電焼結装置にセットした。真空排気した後、型を 30 MPa で加圧したまま黒鉛型を通電加熱し、昇温速度 150 °C/min で 900 °C まで加熱し 120 秒間保持して焼結した。用いた型の模式図を図 1 (a) に示す。作製した複合材料の表面および破断面を観察した結果、ダイヤモンド粒子と焼結された Cu 粉末の間に大きな隙間が確認された。焼結は固相拡散で緻密化が進行するが、今回は焼結時間が 120 秒と短かったため、隙間を無くすことができなかったと思われる。

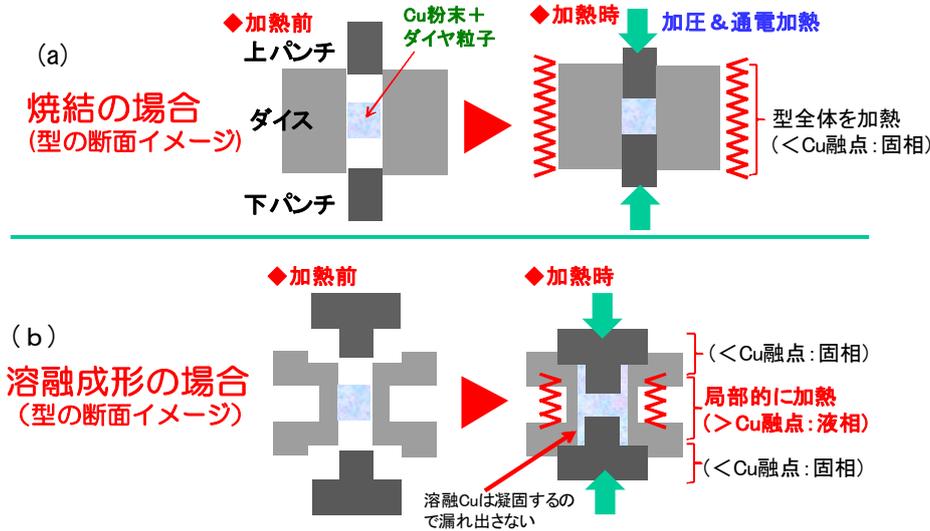


図1 溶融成形で用いた黒鉛型の断面模式図



図2 作製したCu-60vol.%ダイヤモンド複合材の外観

### 3 銅-ダイヤモンド複合材料の溶融成形

#### 3.1 溶融成形方法の検討

先述のとおり、焼結では短時間で緻密な複合材料を得ることが難しい。一方、マトリックスのCuを溶融させれば流動性が向上し、緻密な複合材料を得るのに有利と考えられる。よって、通電焼結法と同様の手順でCu+ダイヤモンドの混合粉末をCuの溶融温度よりも高い1100℃に通電加熱した。昇温速度は500℃/minで、加圧力は15MPa、保持時間は60秒である。Cuは黒鉛(炭素)をほとんど固溶しないため型と複合材料は反応せず、冷却後は型を破損することなく容易に離型できた。しかし、型のクリアランスから溶融Cuが漏れ出して十分に加圧できないため、緻密な複合材料を得ることができなかった。そこで、図1(b)に示すように、Cuとダイヤモンドが充填されている部分のみが局部的に加熱されるよう型の構造を改良した。前述の通り型を通電して加熱するため、試料が入っている部分のダイス型断面積を調整すれば型の温度分布をコントロールできる。こうして作製したCu-ダイヤモンド複合材料の外観を図2に示す。端部にバリが生じているが、型から溶融金属は漏れ出さなかった。

このように、通電焼結装置を使って溶融成形した場合、従来の溶融成形方法と比べると次のような利点があると考えられる。

(i) ダイヤモンドが酸化しない

大気中や減圧雰囲気中で成形する従来の溶融成形法ではダイヤモンドが酸化し、熱伝導率を損なう懸念がある。当該プロセスは真空チャンバー内で処理するため、ダイヤモンドの劣化を回避できる。

(ii) 金型の消耗が少ない

Cu溶湯の温度は1,000℃を超えるため、鉄鋼製の金型を使えば消耗が懸念されるが、当該プロセスでは真空中で黒鉛型を使うため、型の消耗が少ない。

#### 3.2 成形条件が複合材料の密度に及ぼす影響

図3に通電焼結装置を使って溶融成形したCu-ダイヤモンド複合材料の密度を示す。比較のために、2で示した焼結材の密度も加えている。溶融成形した複合材料はいずれも焼結材よりも密度が高く、溶融成形が緻密化に有効なことは明らかである。また、溶融成形材は焼結材よりも低い加圧力で成形したにもかかわらず、密度が高い。溶融Cuは流動性がよく、低加圧でも緻密化したと考えられる。溶融成形材の密度を成形条件別に比較すると、成形温度と加圧力を高くすることで密度が向上し、(1100℃で40秒保持、加圧力15MPa)の成形条件で最も高密度の複合材料を得られた。このプロセスの昇温から成形終了までの一連の作業時間は300秒程度であったが、専用装置を作るなど

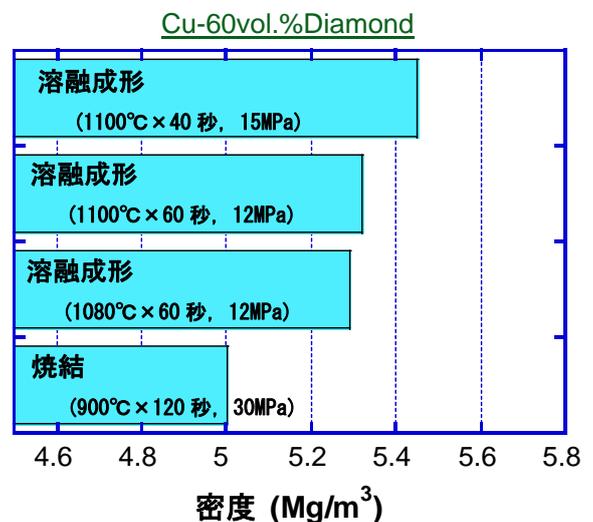


図3 作製した複合材の密度

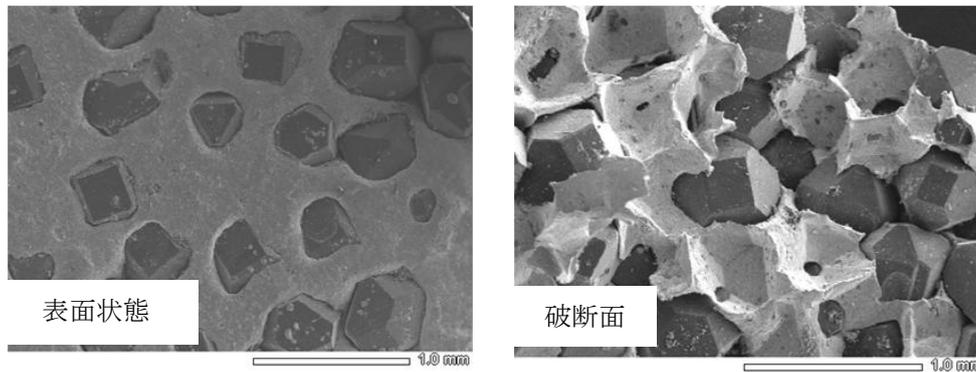


図4 Cu-60vol.%ダイヤモンド複合材の表面状態および破断面

工夫すればさらにサイクルタイム短縮が期待できる。  
 この条件で作製したCu-60vol.%ダイヤモンド複合材料の表面と破断面を図4に示す。表面をみると、ダイヤモンド周辺のCuは一定の接触角を持って盛り上がっている。これはダイヤモンドにCu溶湯が濡れず、親和性が低いことを示唆している。破断面をみると、Cuとダイヤモンドあるいはダイヤモンド同士の隙間に空隙が見られる。緻密化するには、Cuとダイヤモンド(C)の親和性を向上することが重要である。

熔融成形ではダイヤモンドは熔融Cuと接触していたため、黒鉛化が懸念される。そこで、破断面に見えるダイヤモンドを顕微ラマン分光装置で調べた。ダイヤモンドを示す $1333\text{ cm}^{-1}$ にシャープなピークが現れ、一方で黒鉛を示す $1600\text{ cm}^{-1}$ にはピークがみられず、ダイヤモンドに顕著な黒鉛化は起こっていないと確認できた。これは保持時間(ダイヤモンドと熔融Cuが触れる時間)が40秒と短かったためと考えられる。

### 3.3 Ti 添加によるCuとダイヤモンドの親和性の改善

Cuとダイヤモンドの親和性を向上するため、添加元素を検討した。Schubertら<sup>4)</sup>は粉末冶金プロセスでCu-ダイヤモンド複合材料を作製しているが、Cuとダイヤモンドの親和性向上のためマトリックスにCu

-Cr合金を採用している。この複合材料のマトリックスとダイヤモンドの界面をTEM観察し、Cr炭化物が生成されてマトリックスとダイヤモンド粒子が強固に接合することを報告している。このことから、親和性向上には、ダイヤモンドと反応しカーバイドを生成し易い元素の添加が有効であると考えられる。これらの元素には、B, Si, Cr, Mo, W, V等があるが、マトリックスであるCuとの相性も考慮しなければならない。

図5にTi-Cu系平衡状態図を示す。Cu-25at.%Ti近傍の組成では $875\text{ }^{\circ}\text{C}$ で液相が出現するため、TiとCuの粉末を混合して $875\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱すると部分的にはあるが液相が出現し、Cu溶湯の中にTiを固溶

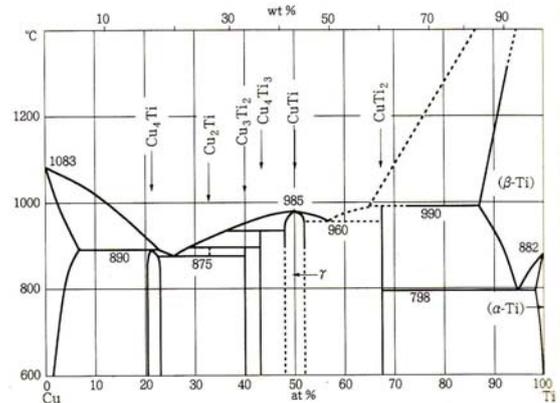


図5 Ti-Cu系平衡状態図<sup>5)</sup>

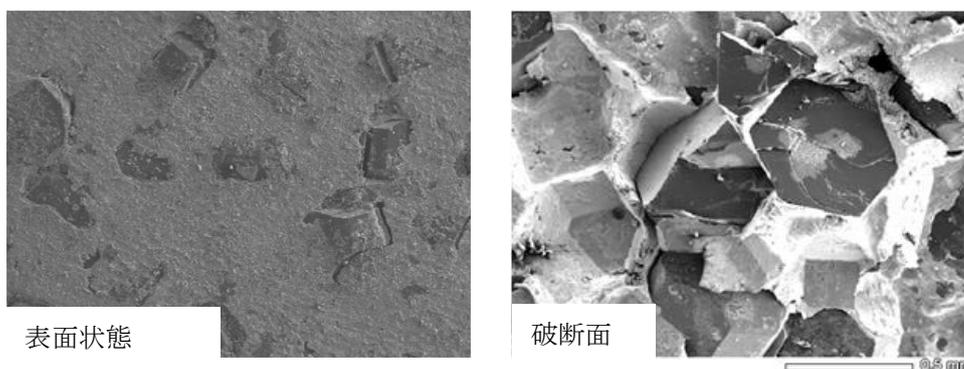


図6 Cu-60vol.%ダイヤモンド-2vol.%Ti複合材の表面状態および破断面

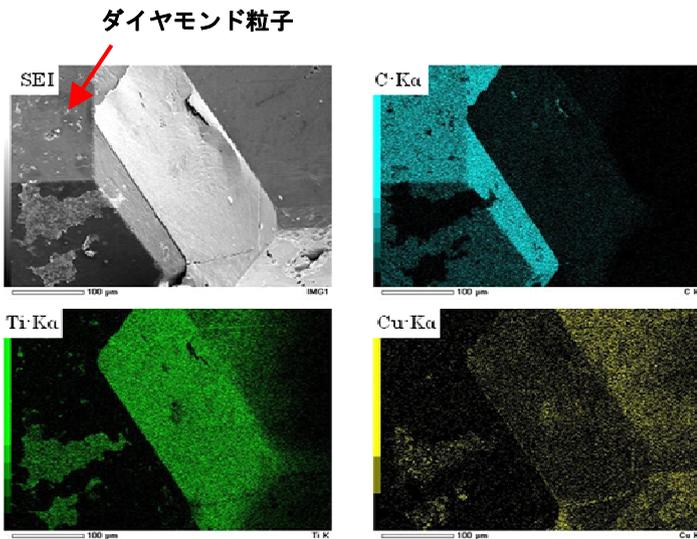


図7 ダイヤモンド表面のEDX マッピング結果

できる可能性がある。よって本研究ではTiを添加することにした。TiはCuよりも熱伝導率が低く、多量に添加すると熱伝導率の低下が懸念されるため、Ti添加量は2 vol.%と少なくした。また添加したTiは平均粒径45 μmのアトマイズTi粉末であり、熔融前の原料粉末に混合した。

図6に熔融成形で作製したCu-60vol.%ダイヤモンド-2vol.%Ti組成の複合材の表面状態および破断面を示す。破断面からは粉末状の物質は確認できず、添加したTi粉末は熔融Cuに溶解したと考えられる。表面状態は、前述の図4に示したTi添加していない複合材料と比べてダイヤモンド粒子周辺の接触角は低く、Ti添加が親和性の改善に有効であったと言える。図7にダイヤモンド表面をEDXでマッピングした結果を示す。ダイヤモンドと接触している部分にはTi濃度の濃い部分があり、Cuに固溶したTiはダイヤモンドの周辺に集まっていると考えられる。ダイヤモンドとTiの反応は別途分析が必要であるが、破断面をみると顕著な隙間は無く、緻密なCu-ダイヤモンド複合材料が得られたことがわかる。この複合材料の熱伝導率は422 W/m·Kであり、Tiを添加していないCu-60vol.%ダイヤモンド複合材料の熱伝導率256 W/m·Kよりも高かった。Ti添加は熱伝導率の向上にも有効であった。またCu-60vol.%ダイヤモンド-2vol.%Tiの熱膨張率は6.5 ppmと低かった。これら熱伝導率および熱膨張率の値は、これまでに実用化されている放熱基板と比べても優れたものであり、実用に供するレベルの性能が得られた。

しかし、組成から勘案すると得られた熱伝導率は理論値よりも低い。原材料のダイヤモンド粒子は研磨材用であり不純物が含まれているためと考えられる。今

後はさらに製法やマイクロ組織を検討し、より高い熱伝導率を得る条件を確立する必要がある。一方、熱膨張率は概ね理論値と一致した。

## 4 結 言

通電焼結装置を使った熔融成形法によりCu-ダイヤモンド複合材料を作製し、成形条件の検討および放熱特性などについて検討した。

- (1) 通電焼結装置を使った熔融成形では、成形条件を最適化することで焼結プロセスよりも高密度な複合材料が得られた。
- (2) 通電焼結装置で熔融成形した複合材料中のダイヤモンドには、顕著な黒鉛化は確認できなかった。
- (3) Tiを添加することで、ダイヤモンドとマトリックス界面の親和性を向上することができ、422 W/m·Kの高い熱伝導率と6.5 ppmの低い熱膨張率を有する実用レベルの放熱材が作製できた。
- (4) 通電焼結装置を使った熔融成形法は真空チャンバー内で成形するため酸化が防止でき、焼結法よりも短時間、低荷重で緻密な複合材料を成形できるメリットがある。

## 謝 辞

本研究の一部は平成20～平成21年度に戦略的基盤技術の高度化支援事業「表面改質型焼結技術の開発」、およびH22年度に企業等受け入れ研究員制度を通じて実施した。関係者に謝意を表す。

## 文 献

- 1) E. A. Ekimov, N. V. Suetin, A. F. Popovich, V. G. Ralchenko, *Diamond and Related Materials*, 17 (2008) 838-843.
- 2) 水内, 井上, 上利, 山田, 杉岡, 伊丹, 川原, 巻野, *日本金属学会誌*, 71 (2007) 1066-1069.
- 3) P.W. Ruch, O. Beffort, S. Kleiner, L. Weber, P.J. Uggowitzer, *Composites Science and Technology*, 66 (2006) 2677-2685.
- 4) T. Schubert, Ł. Ciupiński, W. Zieliński, A. Michalski, T. Weißgäber, B. Kieback, *Scripta Materialia*, 58 (2008) 263-266.
- 5) 長崎, 平林: *二元合金状態図集*, (2001), 142, アグネ技術センター