SPS により作製したダイヤモンド粒子分散型銅基複合材料の固化と熱伝導性

水内 潔¹ 井上 漢龍² 上 利 泰幸³ 山田 信司⁴
杉岡 正美¹ 伊丹 正郎¹ 川原 正和⁵ 巻野勇喜雄⁶

¹大阪市立工業研究所 材料プロセッシング研究室

²株式会社マイクロブライト

³大阪市立工業研究所 機能性樹脂研究室

⁴大阪市立工業研究所 材料設計研究室

⁵SPS シンテックス株式会社

⁶大阪大学接合科学研究所加工システム部門エネルギー変換機構学分野

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 11 (2007), pp. 1066-1069

© 2007 The Japan Institute of Metals

Letters to the Editor

Consolidation and Thermal Conductivity of Diamond Particle Dispersed Copper Matrix Composites Produced by Spark Plasma Sintering (SPS)

Kiyoshi Mizuuchi¹, Kanryu Inoue², Yasuyuki Agari³, Shinji Yamada⁴,
Masami Sugioka¹, Masao Itami¹, Masakazu Kawahara⁵ and Yukio Makino⁶

¹Materials Science & Processing, Osaka Municipal Technical Research Institute, Osaka 536-8553

²Microbright Co., Ltd., Toyohashi 440-0081

³Functional Polymer Materials, Osaka Municipal Technical Research Institute, Osaka 536-8553

⁴Materials Design, Osaka Municipal Technical Research Institute, Osaka 536-8553

⁵SPS SYNTEX INC., KSP West 502, Kanagawa Science Park, Kawasaki 213-0012

⁶Energy Transfer Dynamics, Materials Processing System, Joining and Welding Research Institute Osaka University, Ibaraki 567-0047

Diamond particle dispersed copper (Cu) matrix composites were fabricated from Cu-coated diamond particles by Spark Plasma Sintering (SPS) process, and their microstructures and thermal conductivities were examined. Cu-coated diamond particles were readily consolidated into composites at temperatures between 973 K and 1173 K. No reaction at the interface between the diamond particle and the Cu matrix was observed at the sintering temperature range applied in the present study. The relative packing density of the composite fabricated increased with increasing the sintering temperature and the holding time, and reached as high as 99.2% when sintered at 1173 K for 2.1 ks. Thermal conductivity of the composite including 43.2 vol.% diamond particles attained 654 W/mK, when the relative packing density of the composite was 99.2%. This value was about 83% of the thermal conductivity estimated by Maxwell-Eucken's equation.

(Received June 4, 2007; Accepted August 27, 2007)

Keywords: thermal conductivity, spark plasma sintering, pulsed current, copper, diamond, composite

1. 緒 言

超 LSI の高集積化, 高速化に伴い, ノートパソコンやデジタルカメラ等の小型電子機器の内部発熱による超 LSI チップ自体の誤動作が, 近年深刻な問題となりつつある. 電子機器の温度上昇を抑えるには, 消費電力を小さくすることが根本的解決策であるが, 実際には, 機器の小型化と高機能化が同時に要求されるため, 結果的に機器の発熱密度が増し, 各部の温度上昇を招いている. したがって, 高熱伝導性を有する放熱材料の開発は極めて重要な課題となりつつある.

最近, 上野らにより 700 W/mk の高熱伝導率を有する炭

素繊維強化型 Al 基複合材料^{1,2)}が開発された. ただし, 700 W/mK は炭素繊維の長手方向の熱伝導率で, 炭素繊維と垂直方向の熱伝導率は 20~50 W/mK と極端に低い.

これに対し我々は, 上記の問題を解決する 3 次元的に均一な高熱伝導性を有する材料として, 現存する材料中最も高い熱伝導率(2000 W/mK)³⁾を有するダイヤモンド粒子を, 金属中で銀に次いで高い熱伝導率(385 W/mK)⁴⁾を有する銅中に分散した, ダイヤモンド粒子分散型銅基複合材料に注目した. この材料は過去に, ダイヤモンド粒子のプリフォームの隙間に溶融銅を吸引または加圧含浸させて作製された例^{5,6)}が報告されているものの, 銅の融点以下で低温成形した例は見当たらない.

Fig. 1 Processing of diamond particle dispersed Cu matrix composite by spark plasma sintering (SPS).

そこで我々は、あらかじめ表面に銅を被覆したダイヤモンド粒子を出発原料として用い、放電プラズマ焼結法 (SPS)⁷⁻⁹⁾を用いて低温で成形固化することにより、ダイヤモンドを劣化させずに均一分散させた銅基複合材料の作製を試みた。

2. 実験方法

出発材料としては、平均粒子径 $100\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤモンド粒子表面にあらかじめ銅被覆が施された、市販の Cu 被覆ダイヤモンド粉末 (Federal Technology Gr. 製、ダイヤモンド粒子体積分率は $43.2\text{ Vol}\%$) を用いた。この銅被覆ダイヤモンド粉末を、放電プラズマ焼結法 (Spark Plasma Sintering : SPS) により成形した。成形は、 2 Pa の真空中で、加圧力 50 MPa 、昇温速度 1.7 K/s 、焼結温度 $973\sim 1173\text{ K}$ 、恒温保持時間 $0.6\sim 2.1\text{ ks}$ の条件で行い、約 1.6 g の粉末を汎用型グラファイトダイセット中で直径 $10\text{ mm}\times$ 厚さ 3 mm のディスク状に成形した。測温は、ダイ内壁より 5 mm の位置のダイ温度を K 型熱電対で測定することにより行った。SPS による成形工程を Fig. 1 に示す。作製されたディスクについて、アルキメデス法によるかさ密度の測定、SEM (JSM-5800LV) による組織観察、および、レーザーフラッシュ法 (ULVAC-RICO Laser PIT) による熱伝導率の測定を行った。

Fig. 2 Change in relative packing density of diamond particle dispersed Cu matrix composite fabricated by spark plasma sintering (SPS) at various processing conditions.

Fig. 3 SEM micrographs of cross sections of Cu-coated diamond particles as-received.

3. 結果および考察

3.1 成形条件によるかさ密度の変化

Fig. 2 に、作製したダイヤモンド粒子分散型銅基複合材料の焼結温度および恒温保持時間に伴うかさ密度の変化を示す。973 K で 0.6 ks 成形した場合のかさ密度は 94.4% である。焼結温度の上昇と共にかさ密度は増大し、1173 K で成形した場合、かさ密度は 97.0% に達した。

恒温保持時間を 0.6 ks から 2.1 ks に延長した場合、いずれの焼結温度においても、恒温保持時間の延長により、 2.3% ～ 3.4% のかさ密度の増大が認められた。またこの場合も、 0.6 ks 保持の場合と同様、焼結温度の上昇と共にかさ密度は増大し、1173 K で 2.1 ks 保持した場合、かさ密度は 99.2% に達した。恒温保持時間の延長により、複合材料のかさ密度が増大することについては、973～1173 K の温度範囲で SPS 成形する場合、恒温保持時間 0.6 ks では緻密化は完了せず、なおも進行中であることを示唆している。銅の固

Fig. 4 SEM micrographs of diamond particle dispersed Cu matrix composite, fabricated by spark plasma sintering (SPS) at 1173 K for 2.1 ks.

相状態の低温成形にもかかわらず高密度が得られるのは、溶融-蒸発-凝縮機構によって焼結が進行するという SPS 特有の緻密化機構⁷⁻⁹⁾によるものと考えられる。

3.2 組織観察

出発材料である、Cu 被覆ダイヤモンド粉末粒子の断面の SEM 写真を Fig. 3 に示す。この粉末を、焼結温度 1173 K、恒温保持時間 2.1 ks の条件で放電プラズマ焼結したダイヤモンド粒子分散型銅基複合材料の SEM による組織観察結果を Fig. 4(a)~(c) に示す。複合材料中で、ダイヤモンド粒子同士の直接接触は認められず、等間隔で均一に分散している。これは、Fig. 3 に示すように、出発材料の銅被覆層の厚さが均質であるためと考えられる。また、Fig. 4(c) に示すように、ダイヤモンド/銅マトリックス界面反応層は形成されなかった。これは、やはり界面反応層の形成されなかった Yoshida ら⁶⁾の成形条件(加圧力 4.5 GPa, 成形温度 1423 K)よりも低圧・低温の条件で成形したためと思われる。

3.3 熱伝導率

種々の条件で SPS 成形したダイヤモンド粒子分散型銅基

Fig. 5 Change in thermal conductivity of diamond particle dispersed Cu matrix composite fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) at various processing conditions as a function of sintering temperature.

複合材料の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した。その結果を Fig. 5 に示す。

恒温保持時間 0.6 ks で焼結した場合の熱伝導率は、焼結温度が 1073 K 以下の場合、300 W/mK 程度と低く、純銅の熱伝導率 385 W/mK をも下回った。これは、Fig. 2 に示したように、94.4~96.3% というやや低いかさ密度が一つの要因と考えられる。1173 K で焼結した場合、熱伝導率はやや向上するものの、435 W/mK 程度であった。これに対し、恒温保持時間を 0.6 ks から 2.1 ks へ延長すると、いずれの焼結温度においても熱伝導率の向上が認められた。また、高温で焼結するほどその効果は顕著であり、1173 K で 2.1 ks, SPS 成形した場合には、654 W/mK の熱伝導率が得られた。これらは、恒温保持時間の延長によるかさ密度の上昇が 1 つの要因と考えられ、Fig. 2 の結果を考慮すると、放電プラズマ焼結法により、ダイヤモンド粒子分散型銅基複合材料を作成する場合、高熱伝導率を得るためには、かさ密度が 99% を超えることが 1 つの目安となると考えられる。

今回、本研究で得られたダイヤモンド粒子分散型銅基複合材料の熱伝導率の実測値、および、従来材の実測値を Maxwell-Eucken¹⁰⁾ の式による計算値と比較した。従来報告されている例では、例えば、Kerns ら⁵⁾の吸引含浸材はダイヤモンド体積分率 55 Vol% で 420 W/mK の熱伝導率を得ているが、この値は、理論値の 45% である。また、Yoshida ら⁶⁾は、超高圧・超高温プレス法において、ダイヤモンド体積分率 60~65 Vol% で 540~572 W/mK の熱伝導率を得ているが、これらも理論計算値の 52~54% である。これに対し、1173 K で 2.1 ks 成形した本研究の SPS 材は、43.2 Vol% と低いダイヤモンド粒子体積分率であるにもかかわらず、654 W/mK という高熱伝導率を示している。この値は理論値の 83% を満足している。この結果は、SPS 材の銅/ダイヤモンド界面の接触熱抵抗が極めて小さいことを示唆している。主要因として考えられるのは、以下の 2 点である。すなわち、(1) SPS で成形する場合、ダイヤモンド粒子が溶融銅と接触

しない低温成形であるため、成形中のダイヤモンド粒子の劣化を抑制できたこと、および、(2)SPS 成形時に銅被覆層表面において、局所的な冷熱サイクルによる表面浄化作用¹¹⁾が生じ、銅表面酸化皮膜の残留による熱抵抗の発生を抑制できたこと、等により、ダイヤモンド粒子体積分率が低いにもかかわらず高熱伝導率が得られたものと考えられる。

4. 結 論

放電プラズマ焼結法 (SPS) によりダイヤモンド粒子分散型銅基複合材料を作製し、以下のことを明らかにした。

(1) 銅被覆ダイヤモンド粒子は、放電プラズマ焼結法を用いることにより、973 K~1173 K の温度範囲で成形固化できる。この温度範囲で成形した場合、銅/ダイヤモンド界面反応層は形成されない。

(2) 複合材料のかさ密度は焼結温度の上昇と恒温保持時間の延長と共に増大する。

(3) 複合材料の熱伝導率は、かさ密度が 99% を超えると著しく増大し、1173 K で 2.1 ks 成形した場合、ダイヤモンド粒子体積分率 43.2 Vol% で 654 W/mK の熱伝導率が得られ、この値は、Maxwell-Eucken の式による理論計算値の

83% に達した。

文 献

- 1) M. Endo and T. Ueno: Published patent application in Japan, 2005-200676.
- 2) K. Kato and T. Ueno: Published patent application in Japan, 2006-307358.
- 3) *Metals Handbook*, Vol. 2—Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, (ASM International 10th Ed. 1990).
- 4) *ASM Engineered Materials Reference Book*, Second Edition, Michael Baucio, Ed. (ASM International, Materials Park, OH, 1994).
- 5) J. A. Kerns, N. J. Colella, D. Makowiecki and H. L. Davidson: Proc. Inter. Symp. Microelectronics, (1995), pp28-37.
- 6) K. Yoshida and H. Morigami: Microelectronics reliability **44** (2004) 303-308.
- 7) N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondo, M. Kawahara and M. Tokita: J. of Ceramic Society of Japan **103** (1995) 12-17.
- 8) K. Mizuuchi, K. Inoue, K. Hamada, M. Sugioka, M. Itami, M. Fukusumi and M. Kawahara: Mater. Sci. Eng A **367** (2004) 343-349.
- 9) K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Sugioka, M. Itami, M. Kawahara and I. Yamauchi: J. Japan Inst. Metals **68** (2004) 1083-1085.
- 10) A. Eucken: Fortsch. Gebiete Ingenieurw. **B3** Forschungsheft **16** (1932) 353-360.
- 11) K. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomita, T. Kamiya and S. Saji: J. Japan Inst. Metals **65** (2001) 726-733.