研究速報

SPS 成形した銅/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率に及ぼすボロン添加の影響

水内 潔¹, 井上 漢龍², 上利 泰幸¹, 杉岡 正美¹, 田中 基博¹, 武内 孝¹, 谷 淳一¹,
川原 正和³, 巻野 勇喜雄⁴, 井藤 幹夫⁵

¹大阪市立工業研究所, 〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50.

²ワシントン大学材料科学工学科, 〒98195-2120 シアトル市, ワシントン州, 米国.

³富士電波工機(株), 〒216-0033 川崎市宮前区宮崎 2-10-9 オーミヤ宮崎台ビル 302 号.

⁴京都大学大学院理学研究科化学専攻金相学研究室, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町.

⁵大阪大学大学院工学研究科附属アトミックデザイン研究センター, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.

Effect of Boron Addition on the Thermal Conductivity of Cu/Diamond Composites Fabricated by SPS

Kiyoshi MIZUUCHI¹, Kanryu INOUE², Yasuyuki AGARI¹, Masami SUGIOKA¹, Motohiro TANAKA¹,
Takashi TAKEUCHI¹, Jun-ichi TANI¹, Masakazu KAWAHARA³, Yukio MAKINO⁴ and Mikio ITO⁵

¹Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan.

²Materials Science & Engineering, University of Washington, Seattle, WA, 98195-2120, USA.

³Fuji Electronic Industrial Co., Ltd., 2-10-9-302 Miyazaki, Miyamae-ku, Kawasaki 216-0033, Japan.

⁴Solid State Chemistry and Physics, Division of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University,
Kitasirakawa-Oiwakecho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502, Japan.

⁵Center for Atomic and Molecular Technologies, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871, Japan.

Received September 16, 2014

ABSTRACT

Diamond-particle-dispersed-copper (Cu) matrix composites were fabricated by spark plasma sintering (SPS) process from the mixture of diamond particles, pure-Cu and boron (B) powders. The microstructures and thermal conductivities of the composites fabricated were examined. These composites were all well consolidated at a temperature of 1173 K for 600 s by spark plasma sintering (SPS) process. No reaction at the interface between the diamond particle and the Cu matrix was observed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis for the composites fabricated under the sintering condition employed in the present study. The relative packing density of the diamond particle dispersed Cu matrix composites with B addition was 3.5 ~ 6.1 % higher than that without B addition. The thermal conductivity of the Cu/diamond composite drastically increased with B addition. The thermal conductivity of (Cu-B)-50 vol% diamond composites was 594 ~ 689 W/mK in a volume fraction range of B between 1.8 and 13.8 vol% in Cu matrix. Numerous transgranular fractures of diamond particles were observed on the bending fracture surface of diamond particle dispersed Cu matrix composites with B addition, indicating strong bonding between the diamond particle and the Cu matrix in the composite.

KEY WORDS

thermal conductivity, spark plasma sintering, copper, diamond, composite

1 緒 言

超 LSI の高集積化・高速化に伴い, 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れば良いわけであるが, 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, 結果的に機器の単位体積当たりの発熱密度が増し, 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。また, 自動車産業の分野においても, LED ヘッドライトの普及, さらには, ハイブリッド車や電気自動車の動力用モーターの小型高出力化のためにも, 高熱伝導材料の早期開発が強く望まれている。

高熱伝導性を有する材料としては, 現存する材料中最も高い熱伝導率($\lambda = 2000 \text{ W/mK}$)^{1,2)}を有するダイヤモンド粒子を, 金属の中で, 銀に次いで高い熱伝導率($\lambda = 385 \text{ W/mK}$)^{1,2)}を有する銅(Cu)中に分散したダイヤモンド粒子分散型銅基複合材

料の成形例が多数報告されている³⁻⁶⁾。但し, Cu とダイヤモンドは濡れ性が悪いので, そのまま複合化しても Cu マトリックスとダイヤモンド粒子の界面に大きな接触熱抵抗を生じ, 高熱伝導率が得られにくい。また, 複合化直後は高熱伝導率を有していても, 冷熱サイクル化で長期間使用した場合, Cu/ダイヤモンド界面の剥離による熱伝導率の低下を生ずる可能性も考えられる。そこで, マトリックスとして純銅ではなく, 純銅に, 炭素との親和性の強いボロン(B)を添加した Cu-B 合金を用い, 成形中に Cu/ダイヤモンドマトリックス界面にボロン炭化物を in-situ 生成せしめ, Cu/ダイヤモンドマトリックス界面の密着性を改善することにより高熱伝導率を得た例が, 最近いくつか報告されている⁷⁻¹⁰⁾。例えば, Fan ら⁸⁾は, 溶融合浸法によりダイヤモンド粒子と Cu-B 合金を複合化させ, Cu-0.5mass%B-60vol%ダイヤモンド複合材料において, 660 W/mK の熱伝導率を得ている。He ら⁹⁾も, 高温高压下での溶融合浸法によりダイヤモンド粒子と Cu-B 合金を複合化させ, Cu-0.3mass%B-90vol%ダイヤモンド複合材料において, 731 W/mK の熱伝導率を得ている。また Chu ら¹⁰⁾は, Cu-B アトマイズ粉末とダイヤモンド粉末を出発材料として用い, それらの混合粉末を, 成形温度 1238 K, 成形時間 1.2 ks という条件で真空ホットプレス法で成形固化することにより, Cu-0.8mass%B-58vol%ダイヤモンド複合材料において, 538 W/mK の熱伝導率を得ている。しかしながら溶融合浸法の場合, 純銅の融点 ($T_m = 1356$ K) 以上で成形するため, 成形中にダイヤモンド粉末粒子の劣化¹¹⁾を招きやすく, 複合材料として高熱伝導率を得るためにはダイヤモンド粒子を高体積分率で充填しなければならない。また, Cu-B アトマイズ粉末をマトリックス粉末として用いる場合, 市販の粉末でないため, その準備に高コストと長時間を有する。さらに, Chu ら¹⁰⁾の用いた成形温度 1238 K も Yoshida¹¹⁾らの報告している, ダイヤモンドを劣化させない臨界温度である 1173 K を越えている。

そこで我々は, ダイヤモンド粉末と純 Cu 粉末に加え, 純 B 粉末を第 3 添加元素粉末として選択し, それらの 3 種混合粉末を放電プラズマ焼結法 (SPS)¹²⁻¹⁶⁾により低温・短時間で成形することにより複合化を試みた。得られた複合材料の組織と熱伝導率について報告する。

2 実験方法

出発材料としては, 静水圧合成ダイヤモンド粉末 (トーマイダイヤ (株) 製 IMS-15, 平均粒子径 310 μm) を充填材として用いた。また, マトリックス用の出発材料としては, アトマイズ Cu 粉末 ($-45 \mu\text{m}$, 福田金属箔粉工業 (株) 製 Cu-At-W-250), 及び, ボロン (B) 粉末 (99%, $-45 \mu\text{m}$, (株) 高純度化学研究所製) を用いた。用いた素粉末の外観の SEM 写真を Fig. 1 に示す。粒子形状は, ダイヤモンド粉末と B 粉末が塊状であり, Cu 粉末は涙滴状であった。なお B 粉末は, 公称の粒度は Cu 粉末と同じ $-45 \mu\text{m}$ であるが, Cu 粉末と比較して広い粒度分布を有し, サブミクロンサイズの微粉を多く含んでいた。

試料作製は以下の方法により行った。まず, Cu 粉末に対して B 粉末を, 体積比で 100:0~86.2:13.8 の割合で混合し, さらに, この混合粉末とダイヤモンド粉末を, ダイヤモンド体積分率が全体の 50 vol% となるような配合比で混合した。混合の際には, 各粉末の密度差による偏りを防止するために少量のエタノールを添加した。この混合体を, Fig. 2 に示すように, 汎用型グラファイトダイセット中に充填し, 2 Pa の真空中で, 室温~1173 K まで昇温速度 1.67 K/s で加熱し, 1173 K で 600 s 保持することにより SPS 成形し, 直径 10 mm $\times$ 厚さ約 2.5 mm のディスク状試料を作製した。今回はこれに加えて, 曲げ試験による機械的性質の評価用に, 幅 5 mm $\times$ 厚さ 3 mm $\times$ 長さ 14 mm の板状試料も合わせて作製した。成形中の加圧力は 80 MPa とした。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なった。作製された試料については, 相対密度の測定, X 線回折 (Rigaku RINT2500) による生成相の同定, SEM (JSM-6460LA) による組織観察, 及び, レーザーフラッシュ法 (NETZSCH LFA-457) による熱伝導率の測定を行った。なお相対密度は, アルキメデス法 (JIS (K7112) の C 法 (浮沈法)) に基づいて複合材料の密度をまず測定し, その値を, 気孔が無いと仮定して複合則により計算した理論密度の値で除することにより算出した。

3 結果および考察

3.1 ダイヤモンド粒子体積分率と複合材料の相対密度との関係

SPS 成形した Cu/ダイヤモンド複合材料の相対密度のダイ

Fig. 1 SEM micrographs of as-received diamond, Cu and B powders, showing the powder morphology.

Fig. 2 Schematic illustration showing processing of diamond particle dispersed Cu-matrix composite by spark plasma sintering (SPS).

ダイヤモンド粒子体積分率との関係をFig.3に示す。Bを含有しないCu-50vol%ダイヤモンド複合材料の相対密度は89.7%であった。Bを添加すると複合材料の相対密度はやや増加し、B添加量1.8~13.8 vol%の範囲で、93.2~95.8 vol%の相対密度が得られる。この相対密度の増加は、Fig.1に示したように、B粉末が広い粒度分布を示し、多量のサブミクロンサイズの粉末を含むことが要因の一つと考えられる。但し、B添加量1.8~13.8 vol%の範囲で、B添加量の増大により相対密度が増加する傾向は認められなかった。これは、Bの融点($T_m = 2349\text{ K}$)がCuの融点($T_m = 1356\text{ K}$)と比較して極端に高く、1173 KでのSPS成形中におけるB粉末粒子自体の塑性変形がほとんど期待できないことが一因と考えられる。なお、前報¹⁷⁻¹⁹⁾のSPS成形したAl/ダイヤモンド複合材料では、Al-50vol%ダイヤモンド複合材料に対して99%以上の相対密度が得られている

Fig. 3 Change in relative packing density of (Cu-B)-50 vol.% diamond composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) as a function of the boron content in Cu matrix.

が、この場合の成形はAlマトリックスの固-液共存状態で行われている。一方、今回のCu-B/ダイヤモンド複合材料はマトリックス粉末の固相状態でのSPS成形であるため、Al/ダイヤモンド系ほどには高い相対密度が得られなかったものと考えられる。Cu-B/ダイヤモンド複合材料の相対密度の向上には、より高压での成形や、成形中に低融点化合物を生成する第4元素の添加など、プロセッシング条件のさらなる最適化が必要と考えられる。

3.2 組織と生成相

(Cu-7.2 vol%B)-50 vol%ダイヤモンド複合材料のSEMによる組織観察結果をFig.4に示す。Fig.4(a)に示すように、黒色のダイヤモンド粒子が淡灰色のCuマトリックス中に分散した組織を呈している。Fig.4(b)にCu/ダイヤモンド界面近傍の写真を示す。SEM観察の範囲内では、Cu/ダイヤモンド界面反応層の存在は認められなかった。Cuマトリックス中には直径1~15 μm の濃灰色の粒子の分散が認められる。室温でのCu中へのBの固溶量が0.039 vol% (0.06 at%)であるのに対し²⁰⁾、Fig.4に示す試料のマトリックス中へのB添加量が7.2 vol%であることから、B粒子がCuマトリックス中に微細分散している可能性が高いが、今回のSEMによる元素分析では、Cuマトリックス中の微細析出物がBであるとは断定できなかった。EDS等を用いた詳細な分析が必要と思われる。

Fig.5に、(Cu-7.2 vol%B)-50 vol%ダイヤモンド複合材料に対するX線回折結果を示す。Cuとダイヤモンドの2種類の明瞭なピークが認められた。しかしながら、Bのピークは認められなかった。これは、B粉末の結晶性の問題や、B添加量がCuに対して7.2 vol% (2.0 mass%)であり、複合材料全体としては3.6 vol% (1.4 mass%)と少なかったこと等に起因するものと考えられる。

Fig. 4 SEM micrographs taken from (Cu-7.2 vol.% B)-50 vol.% diamond composite fabricated by spark plasma sintering (SPS). (a) Low magnification and (b) high magnification.

Fig. 5 X-ray diffraction pattern taken from (Cu-7.2 vol.% B)-50 vol.% diamond composite fabricated by spark plasma sintering (SPS), showing two phases.

また, SEM 観察のみならず, X 線回折からも, Cu/ダイヤモンド界面反応層の存在は確認できなかった。しかしながら, ナノサイズの反応生成物が Cu/ダイヤモンド界面に微量に生成している場合, SEM 観察や X 線回折ではとらえにくいと思われる。したがって, 反応生成物の存在の確認には, 分析電顕法 (STEM-EDX) を用いた詳細な観察が必要と考えられる。

3.3 熱伝導率

Cu 中の B 含有量と, Cu-50 vol.% ダイヤモンド複合材料の熱伝導率との関係を Fig. 6 に示す。B を含有しない Cu-50 vol.% ダイヤモンド複合材料の熱伝導率は 152 W/mK であり, 高熱伝導率 ($\lambda = 2000$ W/mK)^{1,2)} を有するダイヤモンド粒子を 50 vol.% 含むにもかかわらず, 複合材料の熱伝導率は Cu マトリックスの熱伝導率 ($\lambda = 385$ W/mK)^{1,2)} さえも下回った。しかしながら, Cu 中に B 粉末を添加して SPS 成形することにより

大幅な熱伝導率の向上が見られ, Cu 粉末に対する B 粉末添加量 1.8~7.2 vol.% の範囲では, B 添加量の増加と共に複合材料の熱伝導率は向上し, (Cu-7.2 vol.% B)-50 vol.% ダイヤモンド複合材料において, 最高の熱伝導率である 689 W/mK が得られた。B 添加量が 7.2 vol.% を超えると複合材料の熱伝導率は B 添加量の増加と共にやや減少するが, (Cu-13.8 vol.% B)-50 vol.% ダイヤモンド複合材料においても 609 W/mK の熱伝導率が得られ, B 添加量 1.8~13.8 vol.% の範囲において, 594~689 W/mK の高熱伝導率が維持された。

B 添加により Cu/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率が大幅に向上する理由を明らかにするために, Cu の熱伝導率と B 添加量の関係も含めて調べた。その結果を Fig. 7 に示す。Cu の熱伝導率は, B 添加量 0~13.8 vol.% の範囲では, B 添加量の増加と共に単調に減少する。したがって, Fig. 6 及び Fig. 7

Fig. 6 Change in the thermal conductivity of (Cu-B)-50 vol.% diamond composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) as a function of the boron content in Cu matrix.

Fig. 8 Change in the boundary conductance of (Cu-B)-50 vol.% diamond composites as a function of the boron content in Cu matrix.

Fig. 7 Change in the thermal conductivity of Cu consolidated by spark plasma sintering (SPS) as a function of the boron content.

の結果から、Cu/ダイヤモンド複合材料のB添加による熱伝導率の向上は、Cu/ダイヤモンド界面の密着性の改善によってもたらされた可能性が大きいと考えられる。

B添加量1.8～13.8 vol%の範囲でのCu/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率の増減については、B添加によるCu/ダイヤモンド界面密着性の改善の効果と、Cuと比較して低い熱伝導率($\lambda = 27.4 \text{ W/mK}$)^{1,2)}を有するBの添加によるCuマトリックスの熱伝導率の低下との兼ね合いの結果と思われる。

複合材料の熱伝導率を計算する理論式に関しては、Hasselman-Johnson²¹⁾の理論式(1)が提案されている。

$$k = k_m \times \left(\frac{2 \left(\frac{k_d}{k_m} - \frac{k_d}{ah_c} - 1 \right) V_d + \frac{k_d}{k_m} + \frac{2k_d}{ah_c} + 2}{\left(1 - \frac{k_d}{k_m} + \frac{k_d}{ah_c} \right) V_d + \frac{k_d}{k_m} + \frac{2k_d}{ah_c} + 2} \right) \quad (1)$$

ここで、

k : 複合材料の熱伝導率

k_d : 充填粒子の熱伝導率

k_m : マトリックスの熱伝導率

V_d : 充填粒子の体積分率

a : 充填粒子の平均半径

h_c : 充填粒子/マトリックス界面の熱伝達係数 (Boundary conductance) である。

今回得られたCu/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率の実測値から、Hasselman-Johnsonの式(1)を用いて、Cuマトリックス/ダイヤモンド粒子界面の熱伝達係数 h_c を求めた。その結果をFig.8に示す。Bを含有しないCu/ダイヤモンド複合材料では、 h_c の値は $3.59 \times 10^3 \text{ W/m}^2\text{K}$ であった。しかしながら、B添加によりCu/ダイヤモンド複合材料の h_c は著しく増大し、(Cu-7.2 vol%B)-50 vol%ダイヤモンド複合材料において $h_c = 1.80 \times 10^7 \text{ W/m}^2\text{K}$ が、また、(Cu-13.8 vol%B)-50 vol%ダイヤモンド複合材料においても $h_c = 1.31 \times 10^7 \text{ W/m}^2\text{K}$ が得られ、Hasselman-Johnsonの式(1)を用いた計算結果からも、B添加に伴うCu/ダイヤモンド界面の密着性の改善が示唆された。

3.4 機械的性質

前述のように、Hasselman-Johnsonの式(1)を用いた計算結果から、B添加によるCu/ダイヤモンド複合材料のCu/ダイヤモンド界面熱伝達係数 h_c の増大が認められているが、厳密には、Hasselman-Johnsonの式(1)における h_c の値は、界面密着性の良否の要素と複合材料内に存在する気孔の量の要素の2つ

を含んでいる。そこで、Cuマトリックスに対するB添加が、Cu/ダイヤモンド界面に密着性に及ぼす影響をさらに詳細に検討するために、複合材料の曲げ試験を行った。Cuの曲げ強度をFig.9に、Cu/ダイヤモンド複合材料の曲げ強度をFig.10にそれぞれ示す。Fig.9に示すようにCuの場合、B無添加での曲げ強度は491 MPaであるが、Bを7.2 vol%添加することにより36%向上し、666 MPaの曲げ強度が得られる。また、Bを13.8 vol%添加した場合も純Cuより25%向上し、615 MPaの曲げ強度が得られる。一方Fig.10に示すように、Cu-50 vol%ダイヤモンド複合材料の場合、B無添加の場合の曲げ強度は97 MPaであるが、Bを7.2 vol%添加することにより123%向上し、217 MPaの曲げ強度が得られる。また、Bを13.8 vol%添加した場合もB無添加の場合と比較して83%向上し、178 MPaの曲げ強度が得られる。Fig.10の複合材料のB添加に伴う著しい曲げ強度の向上は、Fig.9のCuマトリックスのB添加に伴う曲げ強度向上の寄与だけでは説明できず、B添加に伴いCu/ダイヤモンド界面の密着性が向上している可能性が高いと考えられる。

Fig.11にCu/ダイヤモンド複合材料の曲げ破断面を示す。B無添加のCu-50 vol%ダイヤモンド複合材料の場合、Cuマトリックスとダイヤモンド粒子の付着はほとんど認められず、破断はほぼすべてCu/ダイヤモンド界面での剥離により生じている。一方、Bを添加したCu-50 vol%ダイヤモンド複合材料の場合、Cuマトリックスとダイヤモンド粒子の付着が認められるようになり、ダイヤモンド粒子内での破断も多数観察されるようになる。これらのことは、B添加によりCu/ダイヤモンド複合材料の界面密着性が大幅に改善されたことを示唆している。なお、B添加に伴いCu/ダイヤモンド界面に生じている可能性が強いと考えられる界面反応層については、現状では同定できていないが、FIBを用いた薄片状試料作製

と、分析電顕法(STEM-EDX)による観察によって明らかにする計画である。

4 結 論

ダイヤモンド粉末、銅(Cu)粉末及びボロン(B)粉末を出発材料として用い、放電プラズマ焼結法(SPS)によりダイヤモンド粒子分散型Cu基複合材料を成形し、以下のことを明らかにした。

- (1) ダイヤモンド粉末、Cu粉末、及び、B粉末の混合粉末は、SPSにより加圧力80 MPa、昇温速度1.67 K/s、焼結温度1173 K、保持時間 600 s の条件で緻密化できる。
- (2) Bを含有しないCu-50 vol%ダイヤモンド複合材料の相対密度は89.7%であった。Bを添加すると複合材料の相対密度はやや増加し、B添加量1.8~13.8 vol%の範囲で、93.2~95.8 vol%の相対密度が得られる。
- (3) SEM観察及びX線回折結果からは、Cu/ダイヤモンド界面反応層の存在は確認できなかった。
- (4) B添加によりCu/ダイヤモンド複合材料の熱伝導率の向上が認められ、(Cu-1.8~13.8 vol%B)-50 vol%ダイヤモンド複合材料に対して、594~689 W/mKの熱伝導率が得られた。
- (5) 曲げ試験の結果、Cu/ダイヤモンド複合材料の界面密着性がB添加により改善されることが示唆された。

文 献

- (1) Metals Handbook, Vol.2-Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Mater., ASM Inter., 10th Ed., (1990)1119-1124.
- (2) ASM Engineered Mater. Reference Book, 2nd Edition, M. Baucio, Ed., ASM Inter., Mater. Park, OH, (1994)360-369.

Fig. 9 Change in the bending strength of Cu consolidated by spark plasma sintering (SPS) as a function of the boron content in Cu.

Fig. 10 Change in the bending strength of (Cu-B)-50 vol.% diamond composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) as a function of the boron content in Cu matrix.

(a) Cu-50vol.% diamond

(b) (Cu-7.2vol.% B)-50vol.% diamond

(c) (Cu-13.8vol.% B)-50vol.% diamond

Fig. 11 Bending fracture surfaces of diamond particle dispersed Cu matrix composites fabricated by spark plasma sintering (left: low magnification, right: high magnification). (a) Cu-50vol.% diamond composite, (b) (Cu-7.2vol.% B)-50 vol.% diamond composite and (c) (Cu-13.8vol.% B)-50 vol.% diamond composite.

- 3) J. A. Kerns, N. J. Colella, D. Makowiecki, H. L. Davidson:
"Copper-Diamond Composite Substrates for Electronic

Components", Proc. Inter. Symp. Microelectronics, (1995), pp
28-37.

- 4) K. Yoshida, H. Morigami: "Thermal properties of diamond/copper composite material", *Microelectronics reliability*, **44** (2004)303-308.
- 5) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, S. Yamada, M. Sugioka, M. Itami, M. Kawahara, Y. Makino: "Consolidation and Thermal Conductivity of Diamond Particle Dispersed Copper Matrix Composites Produced by Spark Plasma Sintering (SPS)", *J. Japan Inst. Metals*, **71** (2007) 1066-1069.
- 6) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, S. Yamada, M. Tanaka, M. Sugioka, T. Takeuchi, J. Tani, M. Kawahara, J. -h. Lee, Y. Makino: "Thermal Properties of Diamond Particle-Dispersed Cu-Matrix-Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS)", *Mater. Sci. Forum*, **638-642**(2010)2115-2120.
- 7) L. Weber, R. Tavangar: "On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X (X = Cr, B) diamond composites", *Scripta Materialia*, **57**(2007)988-991.
- 8) Y. -M. Fan, H. Guo, J. Xu, K. Chu, X. -X. Zhu, C. -C. Jia: "Effects of boron on the microstructure and thermal properties of Cu/diamond composites prepared by pressure infiltration", *Inter. J. of Minerals Metall. and Mater.*, **18**(2011)472-478.
- 9) J. He, H. Zhang, Y. Zhang, Y. Zhao, X. Wang: "Effect of boron addition on interface microstructure and thermal conductivity of Cu/diamond composites produced by high temperature-high pressure method", *physica status solidi (a)*, **211** (2014)587-594.
- 10) K. Chu, C. Jia, H. Guo, W. Li: "Microstructure and thermal conductivity of Cu-B/diamond composites", *J. Compos. Mater.*, **47**(2013)2945-2953.
- 11) K. Yoshida: "Properties of synthetic diamond", *Sumitomo Electric Hard Metal Engineering Reports*, **55**(2006)13-17.
- 12) N. Tamari, T. Tanaka, K. Tanaka, I. Kondo, M. Kawahara, M. Tokita: "Effect of spark plasma sintering on densification and mechanical properties of silicon carbide", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**(1995)12-17.
- 13) K. Mizuuchi, K. Inoue, K. Hamada, M. Sugioka, M. Itami, M. Fukusumi, M. Kawahara: "Processing of TiNi SMA Fiber Reinforced AZ31 Mg Alloy Matrix Composite by Pulsed Current Hot Pressing", *Mater. Sci. Eng. A*, **367**(2004)343-349.
- 14) K. Mizuuchi, K. Inoue, M. Sugioka, M. Itami, M. Kawahara, I. Yamauchi: "Microstructure and Mechanical Properties of Boron Fiber reinforced Ti matrix Composites Produced by Pulsed Current Hot Pressing (PCHP)", *J. Jpn. Inst. Metals*, **68** (2004)1083-1085.
- 15) S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza: "Electric current activated/assisted sintering (ECAS)", a review of patents 1906-2008. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**(2009)053001.
- 16) R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao: "Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering", *Mater. Sci. Eng. R*, **63**(2009)127-287.
- 17) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, Y. Morisada, M. Sugioka, M. Tanaka, T. Takeuchi, J. Tani, M. Kawahara, Y. Makino: "Thermal Properties of Diamond Particle Dispersed Aluminum Matrix Composites Fabricated in Continuous Solid-Liquid Co-Existent State by SPS", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **56**(2009)438-443.
- 18) K. Mizuuchi, M. Kawahara, Y. Makino: "Densification and Development of Synthesis Route for Enhancing Performance of Heat Dissipative Metal Matrix Composites in Continuous Solid-Liquid Co-Existent State", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **58**(2011)63-70.
- 19) K. Mizuuchi, K. Inoue, Y. Agari, Y. Morisada, M. Sugioka, M. Tanaka, T. Takeuchi, J. Tani, M. Kawahara, Y. Makino: "Processing of diamond particle dispersed aluminum matrix composites in Continuous solid-liquid co-existent state by SPS and their thermal properties", *Compos. part B Eng.*, **42**(2011) 825-831.
- 20) D. J. Chakrabarti, D. E. Loughlin: "The B-Cu(Boron-Copper System)", *Bulletin of alloy phase diagrams*, **3**(1982)45-48.
- 21) D. P. H. Hasselman, L. F. Jhonson: "Effective Thermal Conductivity of Composites with Interfacial Thermal Barrier Resistance", *J. Comps. Mater.*, **21** (1987)508-5515.