

(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 3 月 10 日(10.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/035795 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 26/00 (2006.01) C22C 1/10 (2006.01)
B22F 3/10 (2006.01) C22C 5/06 (2006.01)
B22F 3/24 (2006.01) C22C 5/08 (2006.01)
C22C 1/05 (2006.01) C22C 32/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/074880
- (22) 国際出願日: 2015 年 9 月 1 日(01.09.2015)
- (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 2014-178434 2014 年 9 月 2 日(02.09.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社アライドマテリアル(A.I.L.M.T. CORP.) [JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森川 達矢(MORIKAWA, Tatsuya); 〒9318543 富山県富山市岩瀬古志町 2 番地 株式会社アライドマテリアル内 Toyama (JP). 角倉孝典(KADOKURA, Takanori); 〒9318543 富山県富山市岩瀬古志町 2 番地 株式会社アライドマテリアル内 Toyama (JP). 大澤 謙介(OSAWA, Kensuke); 〒9318543 富山県富山市岩瀬古志町 2 番地 株式会社アライドマテリアル内 Toyama (JP).

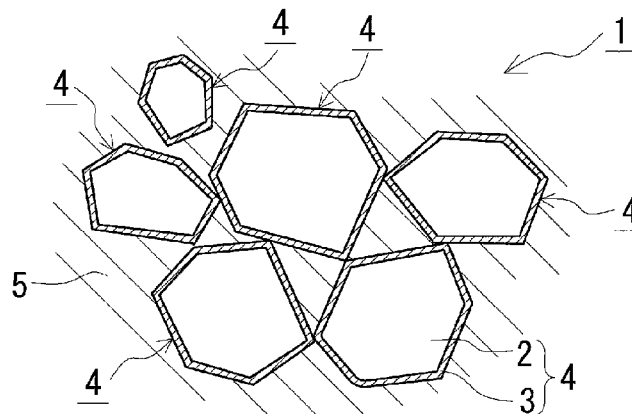
- (74) 代理人: 山野 宏(YAMANO, Hiroshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島六丁目 1 番 3 号 アストロ新大阪第 2 ビル 10 階 啓明特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DIAMOND COMPOSITE MATERIAL AND HEAT RADIATING MEMBER

(54) 発明の名称: ダイヤモンド複合材料、及び放熱部材



(57) Abstract: Provided are: a heat radiating member and a diamond composite material that are dense, exceptionally thermally conductive, and suitable as a material for a heat radiating member; and a method for producing a diamond composite material that makes it possible to manufacture, at high productivity, a diamond composite material that is dense and exhibits exceptional wettability between diamond and metal. This diamond composite material is provided with: coated diamond particles that are provided with diamond particles and a carbide layer containing an element from Group 4 of the periodic table and covering the surfaces of the diamond particles; and silver or a silver alloy that binds together the coated diamond particles, said composite material having an oxygen content of no more than 0.1% by mass.

(57) 要約: 熱伝導性に優れて放熱部材の素材に適しており、緻密なダイヤモンド複合材料及び放熱部材、ダイヤモンドと金属との濡れ性に優れて緻密なダイヤモンド複合材料を生産性よく製造できるダイヤモンド複合材料の製造方法を提供する。ダイヤモンド粒子と、前記ダイヤモンド粒子の表面を覆い、周期表 4 族の元素を含む炭化物層とを備える被覆ダイヤモンド粒子と、前記被覆ダイヤモンド粒子同士を結合する銀又は銀合金とを備え、酸素含有量が 0.1 質量%以下であるダイヤモンド複合材料。



WO 2016/035795 A1

明 細 書

発明の名称：ダイヤモンド複合材料、及び放熱部材

技術分野

[0001] 本発明は、ダイヤモンドと金属とが複合された複合材料及びその製造方法、この複合材料から構成される放熱部材に関するものである。特に、熱伝導性に優れて放熱部材の素材に適しており、緻密なダイヤモンド複合材料、ダイヤモンドと金属との濡れ性に優れて緻密なダイヤモンド複合材料を生産性よく製造できるダイヤモンド複合材料の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 半導体素子の高集積化、高出力化、高速化などが進んでいる。そのため、半導体素子が作動上限温度に達しないように、半導体素子を十分に放熱する必要がある。従来、半導体素子の放熱には、自然対流や強制送風その他、放熱面積を拡大するための放熱部材（ヒートシンク、ヒートスプレッドなどと呼ばれる）が利用されている。

[0003] 特に高い放熱性が要求される放熱部材の素材として、高い熱伝導率を有するダイヤモンドと、金属との複合材料が検討されている。特許文献1は、ダイヤモンドとAg-Cu合金との複合材料を開示している。特許文献2は、ダイヤモンドと銅との複合材料を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-197153号公報

特許文献2：国際公開第2003/040420号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ダイヤモンドは、一般に、金属との濡れ性に劣る。その結果、ダイヤモンドと金属とを複合すると、ダイヤモンドと金属との界面近傍に気孔が生じ、気孔に起因して、複合材料の密度の低下及び熱伝導性の低下を招く。そのた

め、半導体素子などの放熱部材の素材に利用するダイヤモンドと金属との複合材料に対して、気孔が少なく緻密で、熱伝導性に優れるものの開発が望まれる。

[0006] 特許文献1は、原料にTi粉末を用いて、ダイヤモンド自体とTiとを反応させてダイヤモンド粒子の表面にTiの炭化物を形成し、このTiの炭化物とAg-Cu合金とが濡れることで、Tiの炭化物を介してダイヤモンド粒子とAg-Cu合金とを密着させる構成を開示している。しかし、Tiなどの周期表4族の元素は、一般に酸素と結合し易く、Tiの粉末粒子の表面に酸化膜が存在し得る。この酸化膜がダイヤモンドとTiとの反応を阻害して、濡れ性を十分に高められず、複合材料の密度の低下、気孔に起因する熱伝導性の低下を招き得る。複合材料中に酸化物が残存し得ることからも、熱伝導性の低下を招き得る。

[0007] また、特許文献1では、原料に銀粉末や銀板などを用いている。銀はそれ自体が酸素を含み得ることから、銀から放出された酸素とTiなどの周期表4族の元素とが結合して酸化物を形成し、ダイヤモンドとTiとの反応を阻害する恐れがある。

[0008] 更に、工業用ダイヤモンドでは、ダイヤモンドの製造に用いた試薬などに起因する酸化物（例えば、CrやFeなどの酸化物）がダイヤモンドの粉末粒子の表面に残存していることがある。この酸化物も、ダイヤモンドとTiなどの周期表4族元素との反応を阻害する要因となり得る。

[0009] 引用文献2は、ダイヤモンド粉末と銅粉末との圧粉体をMo製カプセルに充填して、超高圧力で焼結した後、カプセルを研削除去する製造方法を開示している。この製造方法によって緻密な複合材料が得られ、銅中には酸化物が形成されないとしている。しかし、この複合材料は、ダイヤモンドと銅とが接しているだけで両者が結合しておらず、放熱部材として使用した場合に冷熱サイクルの繰り返しによって、ダイヤモンドと銅との界面に隙間が生じて、熱特性を劣化させる恐れがある。また、この製造方法は、超高圧を発生及び制御可能な設備が必要であるため、複合材料の製造性に劣る。従って

、より簡便な製造方法でありながら、熱伝導性の低下を招き得る酸化物を低減・除去できるダイヤモンド複合材料の製造方法の開発が望まれる。

[0010] そこで、本発明の目的の一つは、熱伝導性に優れ、緻密なダイヤモンド複合材料、及び放熱部材を提供することにある。また、本発明の別の目的は、ダイヤモンドと金属との濡れ性に優れて緻密なダイヤモンド複合材料を生産性よく製造できるダイヤモンド複合材料の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一態様に係るダイヤモンド複合材料は、ダイヤモンド粒子と、前記ダイヤモンド粒子の表面を覆い、周期表4族の元素を含む炭化物層とを備える被覆ダイヤモンド粒子と、前記被覆ダイヤモンド粒子同士を結合する銀又は銀合金とを備え、酸素含有量が0.1質量%以下である。

[0012] 上記のダイヤモンド複合材料を製造する方法として、例えば、以下の製造方法が挙げられる。このダイヤモンド複合材料の製造方法は、以下の準備工程と、充填工程と、溶浸工程とを備える。

（準備工程）原料として、ダイヤモンドの粉末と、周期表4族の元素を含む硫化物、窒化物、水素化物、硼化物から選択される1種以上の4族化合物の粉末と、銀又は銀合金を含む金属材とを準備する工程。

（充填工程）前記ダイヤモンドの粉末と前記4族化合物の粉末と前記金属材とを成形型内に充填する工程。

（溶浸工程）前記成形型に充填した充填物を加熱して、前記ダイヤモンドと、溶融した前記銀又は銀合金とを複合する工程。

発明の効果

[0013] 上記のダイヤモンド複合材料は、熱伝導性に優れ、緻密である。上記のダイヤモンド複合材料の製造方法は、ダイヤモンドと金属との濡れ性に優れて、緻密なダイヤモンド複合材料を容易に製造できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施形態に係るダイヤモンド複合材料を模式的に示す部分断面図である。

[図2]試験例1で作製した試料No. 1-3のダイヤモンド複合材料の断面を電子線マイクロアナライザー（EPMA）で観察した像であり、左上は反射電子像、左下は酸素（O）マッピング像、右上は炭素（C）マッピング像、右下はTiマッピング像を示す。

[図3]試験例1で作製した試料No. 1-102のダイヤモンド複合材料の断面について、ダイヤモンド粒子の近傍をEPMAで観察した像であり、左上は反射電子像、左下はOマッピング像、右上はCマッピング像、右下はTiマッピング像を示す。

[図4]実施形態に係るダイヤモンド複合材料の製造方法の手順の一例を示す工程説明図である。

[図5]実施形態に係るダイヤモンド複合材料の製造方法における溶浸工程に生じる現象を説明する模式説明図である。

[図6]実施形態に係るダイヤモンド複合材料の製造方法の手順の一例（両側に金属層を形成する方法）を示す工程説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] [本発明の実施形態の説明]

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

[0016] （1） 本発明の一態様に係るダイヤモンド複合材料は、ダイヤモンド粒子と、上記ダイヤモンド粒子の表面を覆い、周期表4族の元素を含む炭化物層とを備える被覆ダイヤモンド粒子と、上記被覆ダイヤモンド粒子同士を結合する銀又は銀合金とを備え、酸素含有量が0.1質量%以下である。ここでの周期表とは、新IUPAC式で表された長周期表をいう。

[0017] 上記のダイヤモンド複合材料は、以下の点から、緻密で、熱伝導性に優れる。

（緻密）

・上記のダイヤモンド複合材料は、酸素含有量が0.1質量%以下であり、酸素が少ない。そのため、ダイヤモンド粒子と周期表4族の元素を含む炭化物層との界面及びその近傍を含めた複合材料全体に亘って酸素が少ない、好

ましくは存在せず、ダイヤモンド粒子の表面や上記炭化物層中にも酸化物がほとんど存在しないといえる。このような上記のダイヤモンド複合材料は、製造過程で、密度の低下の原因となる気孔の発生が十分に抑制され、ダイヤモンドの表面に炭化物層が健全に形成され易くなったと考えられる。その結果、ダイヤモンドと、周期表4族の元素を含む炭化物層とが密着している。

・上記炭化物層中に酸化物がほとんど存在しないことから、ダイヤモンド粒子の周囲に存在する周期表4族の元素が主として炭化物として存在するといえる。また、銀又は銀合金（以下、金属マトリクスと呼ぶことがある）中にも酸化物がほとんど存在しないといえる。このような上記のダイヤモンド複合材料は、製造過程で、周期表4族の元素を含む炭化物層と金属マトリクスを形成する熔融金属との濡れ性が十分に高められ、密度の低下の原因となる気孔の発生が十分に抑制されたと考えられる。その結果、周期表4族の元素を含む炭化物層と、金属マトリクスとが密着している。

・金属マトリクス中の気孔も十分に低減されている。

（熱伝導性）

・熱伝導率が $1000\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であるダイヤモンド粒子と、銅や銅合金よりも高い熱伝導率を有する傾向にある銀又は銀合金とを主成分とする。

・上述のようにダイヤモンド粒子の近傍を含めた複合材料全体に亘って酸素が少ない、好ましくは存在しない、即ち、熱伝導性に劣る酸化物が少ない、好ましくは存在しない。

・金属マトリクスによってダイヤモンド粒子同士が結合されると共に緻密であるため、ダイヤモンド粒子、炭化物、金属マトリクス間を繋ぐ熱伝導経路や、ダイヤモンド粒子の表面に形成される炭化物同士が連続的に繋がってなる熱伝導経路などを良好に構築できる。

[0018] また、上記のダイヤモンド複合材料は、熱膨張係数が $2.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下程度であるダイヤモンド粒子と、熱膨張係数がダイヤモンドよりも大きい金属マトリクスとの双方を含むため、その熱膨張係数が、半導体素子や半導体装置の周辺部品などの熱膨張係数に近い（差が小さく、整合性に優れる

）。従って、上記のダイヤモンド複合材料は、半導体素子の放熱部材の素材に好適に利用できる。

[0019] (2) 上記のダイヤモンド複合材料の一例として、相対密度が96.5%以上である形態が挙げられる。

[0020] 上記形態は、緻密であり、気孔が少なく、気孔に起因する熱伝導性の低下を低減でき、高い熱伝導性を有する。

[0021] (3) 上記のダイヤモンド複合材料の一例として、上記ダイヤモンド粒子の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下である形態が挙げられる。

[0022] 上記形態は、ダイヤモンド粒子が小さ過ぎて、複合材料中におけるダイヤモンドの粉末粒界が過多になることによる熱伝導性の低下を抑制でき、高い熱伝導性を有する。かつ、上記形態は、ダイヤモンド粒子の過大による研削などの加工性の低下を抑制でき、研削などによる寸法や形状などの調整を行い易い。

[0023] (4) 上記のダイヤモンド複合材料の一例として、上記ダイヤモンド粒子の含有量が30体積%以上90体積%以下である形態が挙げられる。

[0024] 上記形態は、ダイヤモンド粒子を十分に含むため熱伝導性に優れる。かつ、上記形態は、ダイヤモンド粒子の過多による溶浸性の劣化（未溶浸部分の発生）を抑制でき、製造性に優れる。

[0025] (5) 上記のダイヤモンド複合材料の一例として、室温における熱伝導率が $500\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である形態が挙げられる。室温とは、大気圧下で 20°C 以上 27°C 以下程度が挙げられる。

[0026] 上記形態は、熱伝導率が非常に高く、高い放熱性が求められる半導体素子の放熱部材などの素材に好適に利用できる。

[0027] (6) 上記のダイヤモンド複合材料の一例として、 $30^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ における平均の熱膨張係数が $3\times 10^{-6}/\text{K}$ 以上 $13\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下である形態が挙げられる。

[0028] 上記形態は、半導体素子の熱膨張係数（例えば、 GaN ： $5.5\times 10^{-6}/\text{K}$ 程度など）や、パッケージなどの周辺部品の熱膨張係数との整合性に優

れ、半導体素子の放熱部材などの素材に好適に利用できる。

[0029] (7) 上記のダイヤモンド複合材料の一例として、 $-60^{\circ}\text{C}\sim+250^{\circ}\text{C}$ における冷熱サイクル耐性が95%以上である形態が挙げられる。冷熱サイクル耐性は、 $(\text{冷熱サイクル後の熱伝導率} / \text{冷熱サイクル前の熱伝導率}) \times 100$ とする。

[0030] 上述のような酸素含有量が少なく、緻密で、熱伝導率が高いダイヤモンド複合材料であることで、 $-60^{\circ}\text{C}\sim+250^{\circ}\text{C}$ の冷熱サイクルを受けた場合でも熱伝導率の低下が少なく、高い熱伝導率を維持できる。従って、上記形態は、使用時に冷熱サイクルを受ける半導体素子の放熱部材などの素材に好適に利用できる。

[0031] (8) 上記のダイヤモンド複合材料の一例として、 800°C に加熱した後における熱伝導率の劣化率が5%未満である形態が挙げられる。劣化率は、 $\{[(\text{加熱前の熱伝導率}) - (\text{加熱後の熱伝導率})] / (\text{加熱前の熱伝導率})\} \times 100$ とする。

[0032] 上述のような酸素含有量が少なく、緻密で、熱伝導率が高いダイヤモンド複合材料であることで、上記形態は、 800°C といった高温に加熱された場合であっても、高い熱伝導率を維持できて、耐熱性に優れる。このような上記形態は、例えば、銀ろう材（融点 780°C 程度）といった高融点の接合材を用いて、セラミックスなどからなる絶縁材などが接合される場合がある半導体素子の放熱部材などの素材に好適に利用できる。

[0033] (9) 上記のダイヤモンド複合材料の一例として、上記ダイヤモンド複合材料の表面の少なくとも一部を覆う金属層を更に備え、上記金属層の厚さが $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である形態が挙げられる。

[0034] 上記形態は、金属層を備えることで、平滑になり易く、表面性状に優れる。また、この形態を半導体素子の放熱部材などに利用する場合、金属層を半田やろう材などの下地に利用することで、半導体素子と放熱部材とを強固に接合できる。

[0035] (10) 本発明の一態様に係る放熱部材は、上記(1)～(9)のいずれ

れか1つに記載のダイヤモンド複合材料から構成される。

[0036] 上記の放熱部材は、緻密で熱伝導性に優れる上記のダイヤモンド複合材料から構成されているため、緻密で熱伝導性に優れる。上記のダイヤモンド複合材料は、半導体素子の熱膨張係数との整合性にも優れるため、上記の放熱部材は、半導体素子の放熱部材に好適に利用できる。

[0037] 上記のダイヤモンド複合材料を製造する方法として、例えば、以下の製造方法が挙げられる。

(m1) このダイヤモンド複合材料の製造方法は、以下の準備工程と、充填工程と、溶浸工程とを備える。

(準備工程) 原料として、ダイヤモンドの粉末と、周期表4族の元素を含む硫化物、窒化物、水素化物、硼化物から選択される1種以上の4族化合物の粉末と、銀又は銀合金を含む金属材とを準備する工程。

(充填工程) 上記ダイヤモンドの粉末と上記4族化合物の粉末と上記金属材とを成形型内に充填する工程。

(溶浸工程) 上記成形型に充填した充填物を加熱して、上記ダイヤモンドと、溶融した上記銀又は銀合金とを複合する工程。

[0038] 上記のダイヤモンド複合材料の製造方法は、特許文献1のように周期表4族の元素をそのまま原料に用いるのではなく、周期表4族の元素と、特定の元素、具体的には硫黄、窒素、水素、硼素の少なくとも1種の元素とを含む4族化合物の粉末を原料に用いる。4族化合物の粉末を用いることで、原料段階や準備工程、充填工程などでの周期表4族の元素の酸化を抑制できる。この酸化抑制によって周期表4族の元素の周囲は酸素が少ない状態になり易く、溶浸工程では、上記4族化合物の化学分解で生じた周期表4族の元素が、周囲の酸素によって酸化されることを抑制できる。

更に上記の特定の元素は、還元作用を有するものがある。

ここでの還元作用とは、溶浸工程の昇温過程などにおいて、工業用ダイヤモンドや銀又は銀合金などの原料に含み得る酸素や酸化物、化学分解で生じた周期表4族の元素の周囲に存在し得る酸素や酸化物を還元して、気体(例

えば水蒸気など）として除去可能な作用である。

上記の特定の元素が有する酸化抑制作用や還元作用によって、上記周期表 4 族の元素は勿論、ダイヤモンドや銀などが製造過程で酸化されることを効果的に抑制できる。

以上のことから、周期表 4 族の元素とダイヤモンドとが良好に反応でき、ダイヤモンドと熔融金属との濡れ性を高められる炭化物を健全に、かつ過不足なく十分に形成できる。特に、上記 4 族化合物の粉末を炭化物形成元素（周期表 4 族の元素）の供給源とすることで、周期表 4 族の元素の供給量の変動が少なく、又は実質的に生じず、安定して供給でき、炭化物層の厚さ変動が生じ難い。即ち、ダイヤモンド粒子の表面に、ダイヤモンド粒子の構成成分（炭素）と周期表 4 族の元素とが結合した炭化物層を均一的な厚さに一様に形成し易い。従って、上記のダイヤモンド複合材料の製造方法によれば、酸素含有量が少なく、緻密で、熱伝導性に優れる複合材料（代表的には、実施形態に係るダイヤモンド複合材料）を製造できる。

[0039] (m2) 上記のダイヤモンド複合材料の製造方法の一例として、上記充填工程では、上記ダイヤモンドの粉末と上記 4 族化合物の粉末とを含む混合粉末と、上記金属材とを層状に成形型内に充填して、上記充填物を積層体とする形態が挙げられる。

[0040] 上記形態は、金型内の充填物を混合粉末のまとまり（層）と、金属材のまとまり（層）とするため、ダイヤモンドの周囲に上記 4 族化合物が確実に存在し易い。従って、上記形態は、周期表 4 族の元素とダイヤモンドとがより確実に反応して炭化物を形成し易く、ダイヤモンドと実質的に反応しなかった周期表 4 族の元素が残存したり、更には酸化物となって存在したりし得ることを抑制し易い。また、例えば、混合粉末の層の上に金属材の層を配置した積層体とした場合、金属材の層に金属材がまとまって存在することから、熔融金属も纏まってできることで自重が大きく、熔融金属の自重によって混合粉末の層側に自動的に、かつ容易に移動して良好に溶浸できる。更に、混合粉末の層側に熔融金属が均一的に溶浸し易く、少量の熔融金属が各所に分

散して生成される場合に比較して、金属マトリクスが均一的に存在するダイヤモンド複合材料を得易いと考えられる。加えて、金属材を金属粉末とし、ダイヤモンドの粉末と混合する場合には、金属粉末がダイヤモンドよりも比重が大きく、ダイヤモンドの粉末と均一的に混合し難いといえる。これに対し、上記形態は、ダイヤモンドの粉末と、ダイヤモンドとの比重差が比較的小さい上記4族化合物の粉末とを混合すればよく、混合作業性に優れる。従って、上記形態によれば、緻密で、高い熱伝導性を有するダイヤモンド複合材料をより生産性よく製造できる。

[0041] (m3) 上記のダイヤモンド複合材料の製造方法の一例として、上記(m2)の形態で述べた充填物を積層体とする場合に、上記充填工程では、上記金属材と、上記混合粉末と、上記金属材とを順に積層した両側金属積層体を形成する形態が挙げられる。

[0042] 上記形態は、ダイヤモンド複合材料の両側に、金属マトリクスと同じ組成の金属から構成される金属層を備える被覆複合材料を製造できる。特に、上記形態は、溶浸と同時に金属層も形成でき、金属箔などの接合といった別工程で金属層を形成する場合に比較して、工程数が少なく、被覆複合材料を生産性よく製造できる。得られた被覆複合材料は、金属マトリクスと金属層とが連続する組織を有するため、接合強度が高く金属層が剥離し難い上に、熱伝導性にも優れる。その他、この形態は、上記(m2)の形態で述べた種々の効果が得られる。

[0043] (m4) 上記のダイヤモンド複合材料の製造方法の一例として、上記金属材が金属粉末であり、上記金属粉末の層に、周期表4族の元素を含む4族化合物の粉末及び周期表4族の元素の粉末の少なくとも一方の粉末を含む形態が挙げられる。

[0044] 金属材の層を、金属粉末に加えて上記4族化合物の粉末や周期表4族の元素の粉末を含む層とする上記の形態では、金属粉末の層に含む4族化合物が化学分解して生じた周期表4族の元素や、金属粉末の層に含んでいた周期表4族の元素は、溶浸工程の昇温過程で金属粉末が溶融してできた熔融金属に

まず取り込まれ、その後にダイヤモンドと反応し、炭化物を形成する。ダイヤモンドの反応が始まれば、以降、このような反応が連続的に生じ易い。即ち、上記形態は、ダイヤモンドに溶浸する溶融金属に、周期表4族の元素が取り込まれ易い状態を設けており、その結果、ダイヤモンドと周期表4族の元素との反応を生じ易くしているといえ、炭化物をより良好に形成できる。従って、上記形態によれば、より緻密で、より高い熱伝導性を有するダイヤモンド複合材料を製造できる。

[0045] [本発明の実施形態の詳細]

以下、図1を参照して、本発明の実施形態に係るダイヤモンド複合材料、放熱部材を詳細に説明し、図4～図6を参照して、実施形態のダイヤモンド複合材料を製造できるダイヤモンド複合材料の製造方法を詳細に説明する。

[0046] ・ダイヤモンド複合材料

実施形態に係るダイヤモンド複合材料1は、図1に示すようにダイヤモンド粒子2と、ダイヤモンド粒子2の表面を覆い、周期表4族の元素を含む炭化物層3とを備える複数の被覆ダイヤモンド粒子4と、被覆ダイヤモンド粒子4同士を結合する金属マトリクス5とを備える。複数の被覆ダイヤモンド粒子4がつくる隙間に金属マトリクス5が充填されて、ダイヤモンド粒子2の集合状態が金属マトリクス5によって維持される。複合材料1は、気孔が非常に少なく、隙間なく金属マトリクス5が充填された緻密な成形体である（図2のEPMAの反射電子像参照）。実施形態の複合材料1はその全体に亘って酸素含有量が低いことを特徴の一つとする。以下、構成要素ごとを詳細に説明する。

[0047] ・被覆ダイヤモンド粒子

 ・ダイヤモンド

ダイヤモンド複合材料1は、複数のダイヤモンド粒子2を主要構成要素の一つとする。複合材料1中のダイヤモンド粒子2の含有量が多いほど、熱伝導性に優れて好ましい。例えば、熱伝導率が500W/m・K以上を満たす複合材料1とすることができる。一方、上記含有量が多過ぎず、金属マトリ

クス5をある程度含むことで、複合材料1の熱膨張係数が小さくなり過ぎることを防止できる。例えば、熱膨張係数が $4 \times 10^{-6}/K$ 以上 $9.5 \times 10^{-6}/K$ 以下程度の複合材料1とすることができ、半導体素子やその周辺部品の熱膨張係数に近い。また、上記含有量が多過ぎなければ、製造時、ダイヤモンド粒子間につくられる隙間に熔融金属が十分に溶浸できる。その結果、炭化物層3の介在による緻密化、複合化を良好に行えて、より緻密な複合材料1とすることができ、熱伝導性や半導体素子などとの熱膨張係数の整合性、緻密化などを考慮すると、複合材料1中のダイヤモンド粒子2の含有量は、30体積%以上90体積%が好ましく、45体積%以上85体積%以下、50体積%以上80体積%以下がより好ましい。複合材料1中のダイヤモンド粒子2の含有量の測定方法は、後述する。

[0048] ダイヤモンド複合材料1中のダイヤモンド粒子2の粒径が大きいほど、複合材料1中のダイヤモンドの粉末粒界が少なく、熱伝導性に優れる複合材料1となって好ましい。例えば、熱伝導率が $500W/m \cdot K$ 以上を満たす複合材料1とすることができ、一方、上記粒径が大き過ぎなければ、研削などの加工性に優れ、所定の寸法公差を満たすように調整し易い。また、上記粒径が大き過ぎなければ、薄型の複合材料1とすることができ、熱伝導性、加工性、薄型化などを考慮すると、複合材料1中のダイヤモンド粒子2の平均粒径は $1\mu m$ 以上 $300\mu m$ 以下が好ましく、 $1\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下、 $20\mu m$ 以上 $60\mu m$ 以下がより好ましい。ダイヤモンド粉末を微粗混合とすることもできる。微粗混合のダイヤモンド粉末を含む複合材料1は、より緻密で、相対密度がより高い。複合材料1中のダイヤモンド粒子2の平均粒径の測定方法は、後述する。

[0049] . . . 炭化物層

ダイヤモンド複合材料1中の各ダイヤモンド粒子2の表面は、周期表4族の元素を含む炭化物で覆われており、各被覆ダイヤモンド粒子4は、上記炭化物から形成される炭化物層3を備える。この炭化物層3は、ダイヤモンド粒子2及び金属マトリクス5の双方に密着している（図2のEPMAの反射

電子像参照)。上述のように複合材料 1 は、酸素含有量が極めて少なく、酸化物がほとんど存在しないため、製造過程で、炭化物層 3 がダイヤモンド表面で健全に形成され易かったこと、及び炭化物層 3 が熔融金属（複合材料 1 中では主として金属マトリクス 5 になる）との濡れ性に優れたことで密着できたと考えられる。このような炭化物層 3 を備える複合材料 1 は、ダイヤモンド粒子 2 と、炭化物層 3 と、金属マトリクス 5 との三者が隙間なく密着して緻密である。

炭化物層 3 の形成方法は、本発明の趣旨を損なわない限りにおいて、種々の方法を利用できる。ダイヤモンド粒子 2 との密着性をより高めるという観点からは、炭化物層 3 は、ダイヤモンド粒子 2 の表面側領域の構成元素（炭素）と周期表 4 族の元素とが結合して形成された炭化物で構成されていることが好ましい。この場合、炭化物層 3 は、ダイヤモンド粒子 2 自体の成分を構成要素とすることから、ダイヤモンド粒子 2 との密着性により優れて、より緻密な複合材料 1 とすることができる。

[0050] 炭化物層 3 の主要構成成分は、炭素、好ましくはダイヤモンド粒子 2 由来の炭素、及び周期表 4 族の元素である。炭化物層 3 に含む周期表 4 族の元素は、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、及びハフニウム（Hf）から選択される少なくとも一種が挙げられる。炭化物層 3 は、列挙した元素を 1 種のみ含む形態の他、複数種の元素を含む形態とすることができる。

[0051] 炭化物層 3 は、厚過ぎると炭化物の過多による熱伝導性の低下を招き易くなるため、熱伝導性を考慮すると、ある程度薄い方が好ましい。具体的には、炭化物層 3 の平均厚さは、5 μm 以下、3 μm 以下、3 μm 未満が好ましく、1 μm 以下がより好ましく、ナノオーダーもととり得る。炭化物層 3 がダイヤモンド複合材料 1 の製造時の反応生成物である場合には、代表的には原料の添加量や大きさなどを調整することで、炭化物層 3 の厚さを調整できる。

[0052] ダイヤモンド複合材料 1 中のダイヤモンド粒子 2 はいずれも、被覆ダイヤモンド粒子 4 であることが好ましい。各被覆ダイヤモンド粒子 4 は、ダイヤ

モンド粒子2の表面積の90面積%以上、更にダイヤモンドの表面全体が上述の炭化物で覆われていると、緻密な複合材料1となって好ましい。ダイヤモンド粒子2の表面側領域の実質的に全てが炭化物として存在していると、更に緻密な複合材料1となって好ましい。なお、ダイヤモンドの表面に、周期表4族の元素を含む炭化物が存在しない部分を含むことを許容するが、この部分は少ないほど好ましい。

[0053] ダイヤモンド複合材料1は、隣り合う被覆ダイヤモンド粒子4に備える炭化物層3の少なくとも一部が結合して一体化された部分（以下、この部分を連結部と呼ぶことがある）を有することができる。炭化物から構成される連結部を有する形態、連結部を有しない形態（いわば被覆ダイヤモンド粒子がバラバラに分散した形態）のいずれも、緻密で、熱特性に優れる。

[0054] ・ ・ 金属マトリクス

ダイヤモンド複合材料1は、金属マトリクス5を主要構成要素の一つとする。金属マトリクス5の構成成分は、銀（いわゆる純銀）又は銀合金とする。金属マトリクス5が銀であれば、熱伝導率が $427\text{ W/m}\cdot\text{K}$ と高く、熱伝導性に優れる複合材料1とすることができる。銀合金は、Agを50質量%超と、添加元素とを含み、残部が不可避不純物からなる合金である。特に、Agを70質量%以上と、添加元素とを含み、残部が不可避不純物である銀合金は、高い熱伝導性を維持しつつ、液相点温度が低い傾向にあり、製造時、溶浸温度を低くしても良好に複合化できるため、製造性に優れる。銀合金の添加元素は、Cuなどが挙げられる。添加元素の合計含有量は、30質量%以下程度が挙げられる。

[0055] ・ ・ 酸素濃度

ダイヤモンド複合材料1は、その全体において酸素が少ないことを特徴の一つとする。具体的には、複合材料1の酸素含有量は、0.1質量%以下である。複合材料1全体の酸素含有量が0.1質量%以下であれば、ダイヤモンド粒子2の表面側近傍に酸化物、気孔などが十分に少なく、好ましくは実質的に存在しない。そのため、複合材料1は、酸化物などの介在に起因する

ダイヤモンド粒子2と金属マトリクス5との間の熱伝導性の低下を抑制でき、熱伝導性に優れる。また、酸化物が少なければ、周期表4族の元素が酸化物ではなく炭化物として存在しているといえ、炭化物層3の介在によって緻密な複合材料1とすることができる。上記酸素含有量は、少ないほど好ましく、0.095質量%以下、0.090質量%以下、0.080質量%以下がより好ましい。

[0056] ダイヤモンド複合材料1中のダイヤモンド粒子2の表面には、金属マトリクス5を除いて、炭化物層3のみが存在することが好ましい。即ち、ダイヤモンド粒子2の表面側近傍を元素分析した場合、炭素及び周期表4族の元素が主として存在し、それ以外の元素、特に酸素が少ないことが好ましい。ダイヤモンド粒子2の表面側近傍に酸素が存在する場合、この酸素は、例えば、周期表4族の元素の酸化物などで存在すると考えられる。この酸化物は熱伝導率が低く、熔融金属との濡れ性も悪いため、ダイヤモンド粒子2の表面側近傍に存在すると、熱伝導性、緻密性に劣る複合材料となり得る。実施形態の複合材料1は、その全体の酸素濃度が低いため、ダイヤモンド粒子2の表面側近傍の酸素濃度も十分に低い。実施形態の複合材料1の一例として、ダイヤモンド粒子2と炭化物層3との境界をとり、この境界から外周側（金属マトリクス5側）に向かって、厚さが5 μ mまでの環状の領域をとり、この環状の領域を外周領域とするとき、この外周領域における酸素含有量が0.1質量%以下を満たすものが挙げられる。上記境界は、後述するEPMAの元素マッピングを利用すれば容易に可視化できる。また、EPMAの元素マッピングを利用すれば、実施形態の複合材料1は、ダイヤモンド粒子2と炭化物層3との境界近傍に酸素が非常に少ないこと、好ましくは実質的に存在しないことを容易に確認できる。

[0057] ダイヤモンド複合材料1に含まれ得る酸素の混入源は、原料のダイヤモンドの粉末20（図4）、銀や銀合金の金属材（図4では金属粉末50）、製造過程での雰囲気などが考えられる。そのため、複合材料1中の任意の箇所に酸素が含まれ得る。複合材料1では、その全体における酸素濃度を特定の

範囲とし、全体の酸素が少ないことを以って、ダイヤモンドとダイヤモンドに隣接する物質との境界近傍という熱伝導性の劣化を招き易い箇所にも、酸素が非常に少ないとする。後述するダイヤモンド複合材料の製造方法を利用することで、製造過程で酸素を良好に低減、除去でき、ダイヤモンド粒子2の近傍を含む全体に亘って酸素濃度が低い複合材料1を製造できる。

[0058] ・ ・ 金属層

ダイヤモンド複合材料1の一例として、図6に示すように複合材料1の表面の少なくとも一部を覆う金属層6を備える形態とすることができる（図6の被覆複合材料1Bは一例）。複合材料1と半導体素子などとを半田やろう材などで接合する場合に、金属層6を備える被覆複合材料1Bとすると、金属層6と半田やろう材などの金属とが十分に濡れて、被覆複合材料1Bなどと半導体素子などとを強固に接合できて好ましい。

[0059] 金属層6の構成金属は、半田やろう材の使用温度に耐え得る金属であればよく、特に限定されない。金属層6は、例えば、金属マトリクス5と同じ成分である形態、金属マトリクス5と主成分が同じである形態（例えば、金属マトリクス5と金属層6との双方が銀合金で添加元素が異なる形態、金属マトリクス5が銀で、金属層6が銀合金である形態など）、金属マトリクス5と金属層6とが全く異なる成分である形態のいずれもととり得る。金属層6が金属マトリクス5の構成金属と異なる場合、具体的な金属として、銅、金、アルミニウム、ニッケル、亜鉛、錫、各元素の合金などが挙げられる。金属層6は、単層構造の他、多層構造とすることができる。金属層6の形成方法は、特に限定されない（後述参照）。

[0060] 金属層6は、被覆複合材料全体の熱伝導性の低下を抑制する目的からは、薄い方が好ましい。具体的には、金属層6の厚さ（多層構造の場合には合計厚さ）は、 $300\mu\text{m}$ 以下、 $200\mu\text{m}$ 以下、 $100\mu\text{m}$ 以下が挙げられる。一方、上述の接合用下地などの目的からは、金属層6の厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $20\mu\text{m}$ 以上が挙げられる。ダイヤモンド複合材料1の用途などによっては、金属層6を備えていなくてもよく、厚さが $0.5\mu\text{m}$

m未満であってもよい。

[0061] ・ ・ 特性

・ ・ ・ 熱特性

実施形態のダイヤモンド複合材料 1 や被覆複合材料 1 B などは、熱伝導性に優れる。例えば、上記の複合材料 1 などは、室温における熱伝導率が $500 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上を満たす（被覆複合材料の場合には金属層 6 を含めた状態での熱伝導率）。熱伝導率が高いほど、熱伝導性に優れる複合材料 1 になり、放熱部材の素材に好ましいことから、 $520 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上、 $550 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上、 $600 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上がより好ましい。

[0062] 実施形態のダイヤモンド複合材料 1 や被覆複合材料 1 B などは、熱膨張係数が小さいダイヤモンド粒子 2 と、ダイヤモンドよりも熱膨張係数が十分に大きい金属マトリクス 5 とを主体とすることで、熱膨張係数が両者の中間値をとり得る。例えば、上記の複合材料 1 などは、 $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ における平均の熱膨張係数が $3 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上 $13 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下を満たす（被覆複合材料の場合には金属層 6 を含めた状態での熱膨張係数）。ダイヤモンド粒子 2 の含有量や金属マトリクス 5 の成分にもよるものの、上記熱膨張係数が $4 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上 $12 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下、 $4.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上 $10 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下を満たすものとすることができる。

[0063] 室温での熱伝導率が $500 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以上を満たし、かつ $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ における平均の熱膨張係数が $3 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上 $13 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以下を満たすダイヤモンド複合材料 1 や被覆複合材料 1 B などは、熱伝導性に優れる上に、半導体素子やその周辺部品の熱膨張係数との整合性に優れるため、半導体素子の放熱部材に好適に利用できる。

[0064] 実施形態のダイヤモンド複合材料 1 や被覆複合材料 1 B などは、熱伝導性に優れる上に、冷熱サイクルを受けた場合や高温に加熱された場合にも、熱伝導率の低下が少なく、高い熱伝導率を維持することができる（被覆複合材料の場合には金属層 6 を含めた状態での熱伝導率）。

一例として、 $-60^\circ\text{C} \sim +250^\circ\text{C}$ における冷熱サイクル耐性が 95% 以

上である複合材料 1 などが挙げられる。このような複合材料 1 などは、冷熱サイクルを受けた場合にも熱伝導率の低下が 5 % 以下と低いため、使用時に冷熱サイクルを受ける半導体素子の放熱部材に好適に利用できる。

又は、一例として、800℃に加熱した後における熱伝導率の劣化率が 5 % 未満である複合材料 1 などが挙げられる。ここで、複合材料 1 などを半導体素子の放熱部材に利用する場合に、放熱部材とセラミックスなどからなる絶縁材などとを接合することがある。この接合に銀ろう材といった高融点の接合材を用いることがある。この場合、放熱部材は、接合材によって加熱されることになるが、この加熱によって放熱部材の熱伝導率の低下が少ないことが望まれる。上記熱伝導率の劣化が 5 % 未満である複合材料 1 などは、高温に曝された場合にも熱伝導率の低下が少なく、耐熱性に優れるといえる。この複合材料 1 などは、銀ろうなどの接合材が利用され得る半導体素子の放熱部材に好適に利用できる。

[0065] ・ ・ ・ 相対密度

実施形態のダイヤモンド複合材料 1 や、被覆複合材料 1 B などにおける複合材料 1 の領域は、気孔が少なく緻密で相対密度が高い。被覆複合材料 1 B の金属層 6 は気孔が実質的に存在せず緻密であることから、被覆複合材料 1 B は、金属層 6 を含めた状態でも相対密度が高い。例えば、上記の複合材料 1 などは、相対密度が 96.5 % 以上を満たす。相対密度が高いほど、緻密であり、気孔に起因する熱伝導性の低下が生じ難く、高い熱伝導性を有することから、96.7 % 以上、97.0 % 以上、97.5 % 以上がより好ましい。

[0066] ・ ・ 形状・大きさ

実施形態のダイヤモンド複合材料 1 や被覆複合材料 1 B などの代表的な形状は、平板状が挙げられる。製造時に用いる成形型の形状や、切削加工などによって所望の平面形状、三次元形状の複合材料 1 などに行うことができる。複合材料 1 などの大きさ（厚さ、幅、長さなど）は適宜選択できる。厚さが薄いと（例えば 5 mm 以下、3 mm 以下、更に 2.5 mm 以下）、軽量で

薄型の複合材料 1 などとすることができる。

[0067] ・放熱部材

実施形態に係る放熱部材は、実施形態のダイヤモンド複合材料 1 や被覆複合材料 1 B などから構成されることで、複合材料 1 などの組成、組織、特性などを実質的に維持する。従って、実施形態の放熱部材は、酸素含有量が少なく（上述の酸素濃度の項参照）、緻密で（上述の相対密度の項参照）、熱伝導性に優れ（上述の熱特性の項参照）、半導体素子の放熱部材に好適に利用できる。

[0068] ・ダイヤモンド複合材料の製造方法

実施形態に係るダイヤモンド複合材料 1 や被覆複合材料 1 B などは、例えば、以下のダイヤモンド複合材料の製造方法によって製造することができる。この製造方法の概略を述べると、図 4、図 6 に示すようにダイヤモンドの粉末 20 と、最終的に金属マトリクス 5（図 1）を形成する金属材（図 4、図 6 では金属粉末 50）とを含む原料を準備して（準備工程）、成形型 100 の容器 110 に充填し（充填工程）、充填物を加熱して金属材を溶融して、ダイヤモンドの粉末 20 に溶融金属 52 を溶浸する（溶浸工程）。この製造方法は、更に、原料に、周期表 4 族の元素と特定の元素とを含む 4 族化合物の粉末 30 を用いて、周期表 4 族の元素が炭化物を形成するまでの間の酸化を効果的に抑制し、溶浸工程では、昇温過程で 4 族化合物を化学分解させ、この化学分解で生じた周期表 4 族以外の特定の元素に還元作用などを発揮させて、ダイヤモンドの周囲に存在し得る酸素を低減、除去させながら、上記化学分解によって生じた周期表 4 族の元素とダイヤモンドとを反応させて炭化物を形成する。以下、工程ごとに説明する。

[0069] ・準備工程

この工程では、原料として、ダイヤモンドの粉末 20 と、周期表 4 族の元素を含む 4 族化合物の粉末 30 と、銀又は銀合金を含む金属材とを準備する。

[0070] ・ ・ダイヤモンドの粉末

ダイヤモンドの粉末20の大きさ（平均粒径）、含有量（原料に占める体積割合）は、最終的に製造するダイヤモンド複合材料1A中のダイヤモンド粒子の大きさ（平均粒径）、含有量（複合材料1Aに占める体積割合）が所望の値（上述のダイヤモンドの項参照）となるように選択する。このダイヤモンド複合材料の製造方法では、ダイヤモンドの粉末20を構成する各粉末粒子の表面側領域が炭化物層3（図1）の形成に利用されるため、厳密に言うところ、原料段階におけるダイヤモンドの大きさや含有量と、複合材料1A中のダイヤモンドの大きさや含有量とは異なる。しかし、炭化物層3は上述のように非常に薄いため、複合材料1A中のダイヤモンドの大きさ、含有量、形状などは、原料段階の大きさ、含有量、形状などを実質的に維持するといえる。原料のダイヤモンド粉末の平均粒径は、上述のように1 μm 以上300 μm 以下、更に1 μm 以上100 μm 以下、20 μm 以上60 μm 以下が好ましい。微粗混合とする場合には、粗粒の平均粒径は、微粒の平均粒径の2倍以上、更に3倍以上、4倍以上が好ましく、熱伝導性や加工性などを考慮すると、300 μm 以下、更に100 μm 以下、60 μm 以下が好ましい。微粒の平均粒径は、粗粒の平均粒径よりも小さければよいが、緻密化などを考慮すると、1 μm 以上、更に5 μm 以上、10 μm 以上が好ましい。

[0071] 原料のダイヤモンドの粉末20は、純度が高いほど（例えば天然ダイヤモンド）、熱伝導性に優れて好ましい。一方、工業用ダイヤモンドは、純度が低いものの比較的安価であり利用し易い。このダイヤモンド複合材料の製造方法では、工業用ダイヤモンドであっても、原料に利用できる。原料に用いる4族化合物の粉末30を製造過程で還元剤として機能させた場合には、ダイヤモンドの粉末粒子の表面に不純物として付着し得る酸化物を低減、除去できるからである。

[0072] ・ ・ 金属材

金属材の構成成分は、最終的に製造するダイヤモンド複合材料1A中の金属マトリクス5が所望の組成（上述の金属マトリクスの項参照）となるように選択する。

[0073] 金属材は、種々の形態のものが利用でき、例えば、金属粉末50が挙げられる。金属粉末50は、溶浸工程の加熱時に個々の粉末粒子が容易に溶融して溶融金属52を形成し易い。また、金属粉末50であれば、ダイヤモンドの粉末20や、4族化合物の粉末30、後述する周期表4族の元素の粉末などと混合し易く、混合した粉末を成形型100に充填できる。金属粉末50の大きさ（平均粒径）は、適宜選択でき、例えば、 $1\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下程度が挙げられる。この範囲であれば、金属粉末50が小さ過ぎず取り扱い易く、大き過ぎないため溶融し易いと考えられる。

[0074] その他の金属材として、板材やブロック体などを利用できる。この場合、成形型100に充填可能なように適宜な大きさ、形状にするとよい。板材やブロック体は、大きさによっては、成形型100に収納が容易で作業性に優れる。

[0075] 金属材の含有量（体積割合）は、最終的に製造するダイヤモンド複合材料1A中の金属マトリクス5の含有量（体積割合）が所望の値となるように選択する。

[0076] ・ ・ 4族化合物の粉末

周期表4族の元素を含む4族化合物の粉末の構成成分は、最終的に製造するダイヤモンド複合材料1A中の炭化物層3が所望の周期表4族の元素（上述の炭化物層の項参照）を含むように選択する。具体的には、4族化合物の粉末30は、Ti、Zr及びHfから選択される1種以上の元素を含む硫化物、窒化物、水素化物、硼化物から選択される1種の化合物を含む。粉末30は、列挙した化合物を1種のみ含む形態の他、複数種の化合物を含むことができる。後者の場合、例えば、TiCを備える被覆ダイヤモンド粒子と、ZrCを備える被覆ダイヤモンド粒子とを含む複合材料、TiとZrとを含む複合炭化物層で覆われた被覆ダイヤモンド粒子を含む複合材料などを製造できる。水素化物のうちTiH₂は、比較的容易に入手でき、保存などもし易く、取り扱い性に優れるため、利用し易い。

[0077] 4族化合物のうち、最終製品であるダイヤモンド複合材料1A中の存在す

る成分は、実質的に周期表 4 族の元素のみであり、この元素は主として炭化物を形成し、炭化物層 3（図 1）として存在する。そのため、4 族化合物の粉末 30 の添加量によって、炭化物層 3 の厚さが異なる。上述のように炭化物層 3 が厚過ぎると炭化物の過多による熱伝導性の低下を生じることから、熱伝導性を考慮すると炭化物層 3 は厚過ぎない方が好ましい。炭化物層 3 の厚さが所望の値となるように、4 族化合物の粉末 30 の含有量（体積割合）を調整するとよい。

[0078] 4 族化合物の粉末 30 は、比較的酸化し易い周期表 4 族の元素を含むものの、周期表 4 族の元素単体である場合と異なり、後述の溶浸工程で加熱されるまで、周期表 4 族の元素は、硫黄（S）、窒素（N）水素（H）、又は硼素（B）と結合している。そのため、このダイヤモンド複合材料の製造方法では、複合材料の製造過程で、周期表 4 族の元素の酸化が生じ難く、周期表 4 族の元素と炭素（ここでは特にダイヤモンドの表層側領域）との反応を良好に行える。また、周期表 4 族の元素に結合している上記の各元素は、気体（例えば、水、一酸化窒素、二酸化硫黄など）として除去できる。上記の各元素がダイヤモンドの周囲に存在し得る酸素や、酸化物の酸素原子と結合する場合（還元する場合）には、酸素の低減、除去をより効果的に行える。

[0079] ・充填工程

この工程では、ダイヤモンドの粉末 20 と 4 族化合物の粉末 30 と金属材とを成形型 100 の容器 110 内に充填する。充填形態は、例えば、三者を層状に充填して充填物を三層構造の積層体とする形態、三者が全て粉末の場合に全ての粉末を混合して充填した全混合粉末の充填物とする形態、三者のうち二者の粉末を混合した粉末と残り一者（粉末でなくてもよい）とを層状に充填して充填物を二層構造の積層体とする形態などが挙げられる。

[0080] 二層構造の積層体とする場合、例えば、ダイヤモンドの粉末 20 と 4 族化合物の粉末 30 とを含む混合粉末 23 と、金属材とを層状に成形型 100 の容器 110 内に配置して、積層体 235 を形成する。この場合、（i）ダイヤモンドの周囲に 4 族化合物をより確実に存在させられる、（ii）金属材

の層から熔融金属を生成でき、自重が比較的大きい熔融金属を混合粉末 23 の層側に溶浸し易い、(i i i) 熔融金属を均一的に溶浸し易い、などの理由から、緻密で高い熱伝導性を有するダイヤモンド複合材料 1 A を製造し易いと期待される。その他、ダイヤモンドの粉末 20 と 4 族化合物の粉末 30 とは混合し易く、混合粉末 23 を良好に形成できる。

[0081] 混合粉末 23 の作製には、非金属無機材料の粉末（ここではダイヤモンドの粉末 20 及び 4 族化合物の粉末 30）の混合に利用可能な混合装置を適宜利用できる。例えば、ヘンシェルミキサー、真空攪拌装置などの公知の装置が利用できる。ポリビニルアルコールなどの有機物、水やアルコールなどに代表される液体バインダを用いた湿式混合、バインダを用いない乾式混合のいずれも利用できる。湿式混合では、混合後又は成形型 100 に混合粉末 23 を充填後、バインダを除去する乾燥工程を別途設けてもよいが、溶浸工程の加熱によってバインダを除去してもよい。その他、湿式混合に水やアルコールなどを用いる場合、混合時に加熱や真空乾燥などを適宜行って、水やアルコールなどを徐々に除去すると、比重差などに起因するダイヤモンドと 4 族化合物などとの分離を抑制して、均一的に混合し易い。

[0082] 用意した混合粉末 23 を容器 110 に充填し、その上に金属粉末 50 といった金属材を充填することで、二層構造の積層体 235 を形成できる。比重が大きい金属材を混合粉末 23 の層の上に配置すると、次の工程で金属材が溶融すると、金属の自重によって、下層の混合粉末 23 側に容易に熔融金属 52 が移動して溶浸できる。後述するように熔融金属 52 に含まれた周期表 4 族の元素とダイヤモンドとの化合反応によって溶浸を進行できる。積層体 235 を形成する際、例えば、粉末 23, 50 の充填ごとにプレスしたり（ハンドプレス程度の小さな圧力でもよい）、振動を付与してタッピングしたりすることで所望の充填密度にする。積層体 235 を形成したら、容器 110 の蓋 120 を閉じる。

[0083] 成形型 100 は、箱状や有底筒状の容器 110 と、容器 110 の開口部を塞ぐ蓋 120 とを備えるものが利用できる。所望の形状のダイヤモンド複合

材料 1 A を成形できるように、容器 1 1 0 の形状を選択するとよい。成形型 1 0 0 は、カーボン製などの耐熱性、強度などに優れるものが好適に利用できる。成形型 1 0 0 が蓋 1 2 0 を有する場合、容器 1 1 0 内に雰囲気ガスが過度に入り込むことを防止できる。

[0084] ・溶浸工程

この工程は、成形型 1 0 0 に充填した充填物（一例として積層体 2 3 5）を加熱して、ダイヤモンドと、金属材を溶融した溶融金属 5 2 とを複合する。

[0085] 加熱温度は、金属材が溶融する温度、即ち、銀の融点（ 961°C ）以上、又は銀合金の液相線温度以上にする。例えば、加熱温度は、 980°C 以上 1300°C 以下が挙げられる。保持時間は、10 分以上 3 時間以下程度が挙げられる。

[0086] 雰囲気は、酸素の混入・増大を防止するために、非酸化性雰囲気（例えば、アルゴン雰囲気など）、低酸化性雰囲気（例えば、真空雰囲気。真空度は 10 kPa 以下）とすることが好ましい。雰囲気圧力が低いほど、溶浸し易くなるため、大気圧未満の減圧雰囲気とすることが好ましい（例えば、 10 kPa 以下）。

[0087] 溶浸工程で生じると考えられる現象について、積層体 2 3 5 を利用した場合を例にし、図 5 を参照して説明する。図 5 では、4 族化合物 3 0 0 として、水素化物のうち、 TiH_2 を例示する。昇温し始めて $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度に達すると、金属粉末が含有し得る酸素 6 0 0 を放出し、混合粉末の層中に含まれ得る（図 5 の上段）。更に、昇温して $500^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 程度に達すると、4 族化合物 3 0 0 が、周期表 4 族の元素 3 0 1（図 5 では Ti ）と、周期表 4 族の元素以外の元素 3 0 2（図 5 では水素（ H ））とに化学分解する（図 5 の中上段）。化学分解により生じた特定の元素 3 0 2 は、上述の酸素 6 0 0 や、原料表面に酸化物が存在する場合にはこの酸化物中の酸素原子などと結合して、ガス状の化合物 6 4 0（図 5 では水蒸気（水））を形成し、混合粉末から放出される。このように特定の元素 3 0 2 によって、原料

などに含まれ得る酸素を効果的に低減又は除去できる。

[0088] 更に昇温すると金属材が溶融した溶融金属 5 2 が混合粉末の層側に侵入してきて、上述の化学分解によって生じた周期表 4 族の元素 3 0 1 を取り込む。周期表 4 族の元素 3 0 1 を取り込んだ複合溶融金属 5 4 が混合粉末の層中のダイヤモンド粒子 2 1 に接触すると（図 5 の中下段）、ダイヤモンド粒子 2 1 の表面側領域の炭素と、周期表 4 族の元素 3 0 1 とが反応して（結合して）、炭化物を形成する。この炭化物の形成によって、複合溶融金属 5 4 がダイヤモンド粒子 2 1 と濡れ易くなって、ダイヤモンド粒子 2 1 の表面側領域全域に亘って連続的に周期表 4 族の元素 3 0 1 との炭化物の形成反応が進む。複合溶融金属 5 4 中の周期表 4 族の元素 3 0 1 は、ダイヤモンド粒子 2 1 との反応に伴って消費されて、銀又は銀合金の溶融金属 5 2 になっていく。炭化物の形成に伴って、溶融金属 5 2 などの溶浸が進行する。この結果、ダイヤモンド粒子 2 の表面に、周期表 4 族の元素を含む炭化物層 3 を備える被覆ダイヤモンド粒子 4 を形成でき、これら被覆ダイヤモンド粒子 4 間がつくる隙間に溶融金属 5 2 が充填された溶浸材を形成できる。隣り合うダイヤモンド粒子 2 1, 2 1 がそれぞれ炭化物を形成することで、炭化物同士が連結した部分を形成し得る。この場合、炭化物から構成される連結部を有する複合材料が製造できる。

[0089] 上述の現象では、ダイヤモンド粒子 2 1 と周期表 4 族の元素 3 0 1 とが反応する前に、4 族化合物 3 0 0 の化学分解によって生じた上述の特定の元素 3 0 2 が、ダイヤモンド粒子 2 1 の周囲に存在し得る酸素 6 0 0 と結合したり、酸化物を還元する場合には、酸素 6 0 0 などを十分に低減、除去でき、最終的に得られるダイヤモンド複合材料中の酸素量を効果的に低減できる。ダイヤモンド粒子 2 1 の表面近傍でこのような酸素の除去を行うことで、ダイヤモンド粒子 2 1 (2) の近傍の酸素濃度が低いダイヤモンド複合材料 1 A (1) とすることができる。かつ、4 族化合物 3 0 0 の化学分解によって生じた周期表 4 族の元素 3 0 1 は、上述のように酸素が除去されたため、ダイヤモンド粒子 2 1 と反応して炭化物を形成し易い。原料に用いた 4 族化合

物の粉末30中に含む周期表4族の元素の多くを、好ましくは全量を炭化物にできる。その結果、ダイヤモンド粒子21の表面の少なくとも一部、好ましくは全部が炭化物に覆われて、熔融金属52(54)との濡れ性を高められる。このような現象は、上述した任意の充填形態について同様に生じ得ると考えられる。

[0090] 上述のように酸素の除去及び炭化物の形成を行うための時間が確保できるように、昇温速度を調整することが好ましい。例えば、昇温速度は、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下程度が挙げられる。

[0091] 上述の溶浸後、冷却することで、酸素濃度が低く、緻密で、熱伝導性に優れるダイヤモンド複合材料1Aが得られる。このダイヤモンド複合材料の製造方法は、このように周期表4族の元素を含む4族化合物の粉末30を利用して、周期表4族の元素の酸化防止、酸素や酸化物の還元などによる酸素の低減、除去及び炭化物の良好な形成、ダイヤモンドと熔融金属との濡れ性の改善を効果的に行える。また、この製造方法は、ダイヤモンドと銀又は銀合金との複合にあたり複数回の熱処理を行ったり、特許文献2に記載される高圧プレスを行ったりすることなく、複合材料1Aを容易に製造でき、生産性に優れる。

[0092] ・その他の工程
・ ・ 金属層の形成

金属層6を備える被覆複合材料1Bなどを製造する場合、金属材を利用して、溶浸工程で複合化と同時に金属層6を形成する同時形成方法と、溶浸工程を経て作製した溶浸材の表面に金属層6を別途形成する別形成方法という二つの方法が利用できる。

[0093] 同時形成方法では、例えば、上述の二層構造の積層体235の形成にあたり、金属材の量を調整する(多くする)ことで、複合材料の一面に、金属マトリクス5と同じ成分で、かつ連続した組織を有する金属層6を備える被覆複合材料(片側溶浸材)を形成できる。又は、例えば、充填工程において、図6に示すように、容器110に金属粉末50といった金属材を充填し、次

に混合粉末 23 を充填し、最後の金属粉末 50 といった金属材を充填した、三層構造の積層体（両側金属積層体 2355）を形成することができる。この場合も金属材の量を調整することで、両側金属積層体 2355 を加熱すると、下側の熔融金属 52 が混合粉末 23 の層に溶浸することで混合粉末 23 の層が下方に下がりながら、上側の熔融金属 52 も溶浸していき、上下に金属が多く存在したまま、中間部が複合化される。この結果、図 6 に示すように複合材料 1 の表裏面の双方に金属層 6, 6 を備える被覆複合材料 1 B（両側溶浸材）を製造できる。以下、この方法を両側溶浸法と呼ぶことがある。

[0094] 別形成方法は、めっき、スパッタリングなどの蒸着、金属湯への浸漬、金属板や金属箔、金属粉末の加熱接合（ホットプレス）など種々の方法を利用できる。金属層 6 の形成前には、ダイヤモンド複合材料 1 の表面を洗浄にすることが好ましい。

[0095] ホットプレスを行う場合、加圧圧力は $0.2 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ 以上 $4.5 \text{ t o n} / \text{c m}^2$ 以下（ 19.6 M P a 以上 44.1 M P a 以下）程度、加熱温度は 300°C 以上 900°C 以下程度が好ましい。ホットプレスは、ダイヤモンド複合材料 1 の一面に金属板などを配置した後、押圧することで、片側のみの被覆複合材料を製造できる。複合材料 1 の両面を挟むように一对の金属板などを配置した後、押圧することで、複合材料 1 の両面に金属層 6, 6 を備える被覆複合材料 1 B を製造できる。

[0096] 別形成方法は、ダイヤモンド複合材料 1 の金属マトリクス 5 と同じ組成の金属層 6 は勿論、異なる組成の金属層 6 を容易に形成できる。

[0097] ・ ・ 研磨

その他、このダイヤモンド複合材料の製造方法は、金属層 6 を備えていない複合材料 1 A の表面、又は金属層 6 を備える被覆複合材料 1 B などの表面に研磨を施す研削工程を備えることができる。

[0098] [試験例 1]

ダイヤモンドの粉末と、金属材と、適宜、周期表 4 族の元素を含む粉末とを用いて、ダイヤモンド複合材料を作製し、熱特性、相対密度、酸素量を調

べた。

[0099] 原料として、平均粒径 $50\ \mu\text{m}$ のダイヤモンドの粉末、金属材として平均粒径 $150\ \mu\text{m}$ の銀 (Ag) 粉末、平均粒径 $45\ \mu\text{m}$ であり、表 1 に示す材質の周期表 4 族の元素を含む粉末 α を用意した。粉末 α として、試料 No. 1-1 ~ 1-12 では 4 族化合物の粉末、試料 No. 1-102 ~ 1-104 では、周期表 4 族の元素の粉末を用意した。各粉末の平均粒径はいずれも、メジアン粒径である。

[0100] 直径 $10\text{mm}\ \phi$ 、厚さ 2mm の体積に対して、ダイヤモンドの粉末が 60 体積%、銀粉末が 38 体積%、粉末 α が 2 体積%となるように、各粉末の量を調整した。試料 No. 1-101 は、粉末 α を用いておらず、ダイヤモンドの粉末を 60 体積%、銀粉末を 40 体積%とした。

[0101] 粉末 α を用いた各試料では、ダイヤモンドの粉末と粉末 α とを湿式混合した。ここでは、溶媒が水及びエタノールであり、溶質がポリビニルアルコール (PVA) である PVA 溶液 (濃度 0.2 質量%) を用意して、この PVA 溶液に粉末を浸漬して、真空攪拌装置 (マゼルスター、倉敷紡績株式会社製) を用いて 10 min 混合した。その後、混合物を真空引きしながら 5 min 混合して、水及びエタノールを乾燥除去した。この工程によって、PVA を含む混合粉末を得た。PVA は、溶浸時の加熱によって除去する。

[0102] 上述の混合粉末をカーボン製の成形型の容器に充填した。充填後、混合粉末の表面を均すために、 40kPa でプレスした後、混合粉末の層の上に銀粉末を充填して、二層構造の粉末成形体 (積層体を含む) を上記容器内で作製し、容器に蓋をした。この試験では、溶浸が進行し易いように粉末成形体の上にカーボン製のパンチ、このパンチの上に錘を配置して荷重 (300g) を負荷するようにしたが、錘を省略し、自然溶浸することもできる。上記パンチ及び錘を配置した粉末成形体を内蔵する成形型をアルゴン (Ar) 雰囲気 (5kPa) 中、 300g の負荷を印加した状態で、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 1200°C まで昇温し、 1200°C に到達してから 2 時間保持して、ダイヤモンドに熔融金属 (ここでは銀湯) を溶浸させた後、冷却して溶浸

材（直径 10 mm ϕ 、厚さ 2 mm の円板）を作製した。得られた各試料の溶浸材の熱伝導率（W/m $\cdot$ K）、熱膨張係数（ $\times 10^{-6}/K = ppm/K$ ）、相対密度（%）、冷熱サイクル耐性（%）、酸素含有量（酸素量、質量%）を測定した。その結果を表 1 に示す。

[0103] 熱伝導率及び熱膨張係数は、市販の測定器を用いて測定した。熱伝導率は、室温（23℃）で測定した。熱膨張係数は、30℃～150℃の範囲で測定した平均値とした。

[0104] 相対密度は、（実密度／理論密度） $\times 100$ によって求めた。実密度は、アルキメデス法（水中比重法）によって求めた。理論密度は、 $100 / \{(\text{ダイヤモンドの質量\%} / \text{ダイヤモンドの密度}) + (\text{金属マトリクスの質量\%} / \text{金属マトリクスの密度}) + (\text{周期表 4 族元素の質量\%} / \text{周期表 4 族元素の密度})\}$ によって求めた。ダイヤモンド、金属マトリクス（この試験では銀）、及び周期表 4 族の質量割合は、この試験では、原料組成の体積割合を用いて算出した。例えば、4 族化合物の粉末として TiH_2 を用いた試料では、 Ti の質量%は、 Ti と H_2 に分解してできた Ti 量から計算した。その他、上記質量割合は、複合材料に対して各種の成分分析を利用することで求められる。

[0105] 冷熱サイクル耐性は、その物質における温度変化に伴う熱伝導率の低下のし難さを表す指標であり、（冷熱サイクル後の熱伝導率／冷熱サイクル前の熱伝導率） $\times 100$ によって求めた。冷熱サイクル後の熱伝導率は、各試料の溶浸材について、 -60°C に保持した試験液に 10 分浸した後、 250°C に保持した試験液に 10 分浸す、という操作を 1 サイクルとし、この冷熱サイクルを 1000 サイクル行った後に測定した。冷熱サイクル後の熱伝導率の測定は、上述の市販の測定器を用いて、室温（23℃）で測定した。試験液には、フッ素系不活性液体（「ガルデン（登録商標）」や「フロリナート（商品名）」などを使用できる。

[0106] 酸素含有量の測定は、この試験では、別途、試験片を作製して行った。具体的には、試料ごとに、3 mm $\times$ 3 mm $\times$ 5 mm の測定試験片が 5 個以上採取可能な測定用素材を各試料と同様にして作製した。そして、測定用素材を

ワイヤー放電加工して、 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の測定試験片を複数切り出した後、酸洗浄してワイヤー成分を除去した。酸洗浄後、各試料の測定試験片について酸素・窒素分析装置（LECOジャパン合同会社製TC-600型）を用いて、酸素濃度を測定した。各試料について、5個の測定試験片の平均値を表1に示す。酸素含有量の測定に関する点は、後述する試験例についても同様である。なお、測定試験片の大きさは例示であり、測定装置の仕様に応じて、測定可能な大きさに適宜変更できる。複合材料自体から測定試験片を採取してもよい。

[0107] 得られた各試料の溶浸材について市販のクロスセクションポリッシャ（CP）加工装置を用いてCP断面をとり、この断面についてEPMAによる組織観察と元素分析とを行った。図2、図3に観察像と、元素マッピング像（元素イメージ）とを示す。図2、図3のEPMAによる元素マッピング像は、抽出した元素の濃度の高低を色別で示す。元素濃度が高い順に白、赤、橙、黄、緑、薄青、青、黒で示す。各元素のマッピング像の下にカラースケールを示す。

[0108] 図2の左上は、試料No. 1-3の溶浸材のEPMAの反射電子像、図2の左下、右上、右下は順にEPMAの酸素マッピング像、炭素マッピング像、チタンマッピング像を示す。

[0109] 図3の左上は、試料No. 1-102の溶浸材について、ダイヤモンド粒子の近傍を拡大したEPMAの反射電子像、図3の左下、右上、右下は順にEPMAの酸素マッピング像、炭素マッピング像、チタンマッピング像を示す。

[0110] 図2、図3の反射電子像において、多角形状で濃い灰色の領域がダイヤモンド、薄い灰色の領域が金属マトリクス（ここでは銀）を示す。図3の反射電子像において、多角形状で濃い灰色の領域と、薄い灰色の領域との間には多角形状の領域の周縁に沿って膜状の領域が存在する。

[0111] 図2の反射電子像に示すように、試料No. 1-3の溶浸材は、ダイヤモンド粒子間がつくる隙間に金属マトリクス（ここでは銀）が実質的に隙間な

く充填されていることが分かる。また、図2の左下の酸素マッピング像が黒一色であることから明らかなように、試料No. 1-3の溶浸材は、その全体に亘って酸素が実質的に検出されないほどに少ないことが分かる。

[0112] 図2の右上の炭素マッピング像をみると、多角形状の粒子は概ね白～赤～黄であり、炭素濃度が高く、ダイヤモンドであると判別できる。この多角形状の粒子の輪郭に沿って、炭素濃度が低い領域（緑の領域）が薄く環状に存在していることが分かる。即ち、ダイヤモンド粒子の表面側領域では、炭素濃度が低くなっていると判別できる。図2の右下のチタンマッピング像をみると、多角形状の粒子の輪郭に沿ってチタン濃度が高い領域（概ね緑～青の領域）が薄く環状に存在していることが分かる。上述の炭素マッピング像と合せて考えれば、ダイヤモンド粒子の輪郭に沿って環状にチタンが存在することが分かる。

[0113] 更に、図2に示す三つの元素マッピング像を重ね合せると、炭素濃度が相対的に低い環状の領域と、チタン濃度が高い環状の領域とが実質的に重なり、この環状の領域に重なる酸素が実質的に無いことが分かる。このことから、ダイヤモンド粒子の輪郭に沿った薄い環状の領域は、炭素とチタンとが結合して炭化物として存在し、酸素が実質的に存在しない領域であると判別できる。この炭化物の炭素成分は、ダイヤモンド粒子の周縁に沿って存在することから、ダイヤモンドに起因すると判別できる。なお、炭化物からなる環状の領域（炭化物層）の平均厚さは、 $3\mu\text{m}$ 以下程度である。また、図2の酸素マッピング像から上述の環状の領域だけでなく、複合材料の全体に亘って酸素が実質的に存在しないことが分かる。

[0114] 一方、図3の左下の酸素マッピング像から明らかなように、青色から黄色の部分が存在し、試料No. 1-102の溶浸材は、局所的に酸素が存在することが分かる。図3に示す三つの元素マッピング像を重ね合せると、ダイヤモンド粒子の輪郭に沿った膜状の領域について、炭素濃度が相対的に低い膜状の領域の一部とチタン濃度が高い領域の一部とが重なり、チタン濃度が高い領域の他部と酸素濃度が高い領域とが重なることが分かる。ダイアモン

ド粒子の輪郭に沿った膜状の領域は、炭素とチタンとが結合して炭化物として存在する部分があるものの、酸素とチタンとが結合して酸化物として存在する部分をも有すると判別できる。このことから、製造条件が異なることで、ダイヤモンド粒子の近傍に酸素が実質的に存在しない溶浸材と、酸素が存在し得る溶浸材とが得られることが確認できた。

[0115] 試料N o. 1-1, 1-2, 1-4~1-12の溶浸材についても、試料N o. 1-3と同様に観察・分析したところ、ダイヤモンド粒子間がつくる隙間に金属マトリクス（ここでは銀）が実質的に隙間なく充填されていること、ダイヤモンド粒子の表面側領域に周期表4族の炭化物層が薄く存在すること、ダイヤモンド粒子の表面近傍を含む溶浸材の全体に亘って、酸素濃度が低いことを確認している。これら試料N o. 1-1~1-12の溶浸材は、ダイヤモンド粒子と、ダイヤモンド粒子の表面を覆い、周期表4族の元素を含む炭化物層（ここでは特にダイヤモンド粒子と周期表4族の元素とが結合した炭化物層）とを備える被覆ダイヤモンド粒子と、被覆ダイヤモンド粒子同士を結合する銀とを備える複合材料である。

[0116]

[表1]

試料 No.	原料							複合材料				
	ダイヤモンド		周期表4族元素を 含む粉末α			金属						
	平均 粒径	含有量	材質	平均 粒径	含有量	材質	含有量	熱伝導率	熱膨脹 係数	相対 密度	冷熱 サイクル 耐性	酸素量
	μm	体積%		μm	体積%		体積%					
1-1	50	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	605	6.1	97.8	98	0.040
1-2	50	60	TiN	45	2	Ag	38	620	6.0	98.3	100	0.038
1-3	50	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	610	5.9	98.0	100	0.040
1-4	50	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	615	5.8	98.1	99	0.050
1-5	50	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	598	5.9	97.5	98	0.053
1-6	50	60	ZrN	45	2	Ag	38	612	6.0	97.8	100	0.050
1-7	50	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	603	6.0	97.7	99	0.055
1-8	50	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	600	5.9	97.7	99	0.050
1-9	50	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	590	6.0	96.8	96	0.055
1-10	50	60	HfN	45	2	Ag	38	585	6.1	97.2	99	0.048
1-11	50	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	585	6.0	96.9	96	0.045
1-12	50	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	595	6.2	97.0	97	0.050
1-101	50	60	-	-	-	Ag	40	溶浸せず				
1-102	50	60	Ti	45	2	Ag	38	422	5.9	96.4	94	0.165
1-103	50	60	Zr	45	2	Ag	38	410	6.0	96.2	94	0.200
1-104	50	60	Hf	45	2	Ag	38	408	6.1	95.7	92	0.200

[0117] そして、試料No. 1-1～1-12の複合材料はいずれも、表1に示すように、酸素含有量が低く、緻密で、熱特性に優れることが分かる。具体的には、試料No. 1-1～1-12の複合材料はいずれも、酸素含有量が0.1質量%以下（ここでは0.06質量%以下）であり、相対密度が高く（ここでは96.8%以上）、熱伝導率が高い（ここでは580W/m・K以上）。試料No. 1-1～1-12の複合材料はいずれも、冷熱サイクル耐性にも優れており（ここでは95%以上）、冷熱サイクルを受けても500W/m・K以上（ここでは550W/m・K以上）の熱伝導率を維持できる。

[0118] 上記の結果が得られた理由として、原料に周期表4族の元素を含む4族化合物の粉末を用いたことで、製造過程で、周期表4族の元素の酸化を抑制できたと共に、原料の周囲に存在し得る酸素を、上記4族化合物の化学分解に

よって生じた特定の元素の作用によって低減、除去でき、更には上記化学分解によって生じた周期表4族の元素とダイヤモンドとが反応して炭化物を効率よく生成できて、熔融金属との濡れ性を高められたため、と考えられる。特に、ダイヤモンド粒子の表面近傍で酸素を低減、除去できたことで、周期表4族の元素の炭化物を良好に形成でき、ダイヤモンド粒子と熔融金属とが良好に濡れたことで、緻密化できた、と考えられる。

[0119] この試験から、試料N o. 1-1~1-12の複合材料のような、酸素含有量が低く、緻密で、熱特性に優れるダイヤモンド複合材料は、原料に上述の4族化合物の粉末を用いた溶浸法によって容易に製造できることが分かる。

[0120] なお、試料N o. 1-1~1-12の複合材料について、酸などで銀を除去して被覆ダイヤモンド粒子を抽出し、平均粒径（メジアン粒径）を測定したところ、原料に用いたダイヤモンドの粉末の平均粒径を実質的に維持していた（45 μ m程度）。また、複合材料に対する、抽出した被覆ダイヤモンド粒子の体積割合は、原料に用いたダイヤモンドの粉末の配合比を実質的に維持していた（60体積%程度）。炭化物層が極薄いことを考慮すれば、複合材料中のダイヤモンド粒子の粒径及び体積割合は、原料段階の状態を実質的に維持しているといえる。後述する試験例で作製したダイヤモンド複合材料（酸素含有量が低く、緻密で、熱特性に優れるもの）についても、金属マトリクスを酸などで除去して、被覆ダイヤモンド粒子を抽出して、平均粒径や体積割合を上述のように測定して、同様の結果（原料段階の維持）を得ている。

[0121] 一方、原料に周期表4族の元素を含む粉末を用いなかった試料N o. 1-101では、実質的に溶浸材が得られなかったため、熱特性、相対密度、酸素量を調べていない。

[0122] 他方、原料に周期表4族の元素単体を用いた試料N o. 1-102~1-104では、溶浸材が得られたものの、試料N o. 1-1~1-12に比較して、酸素含有量が高く（0.15質量%超）、相対密度が低く（96.5

%未満)、熱特性も劣る(熱伝導率が500W未満、更に450W未満、冷熱サイクル特性が94%以下)。上記の結果が得られた理由として、原料に周期表4族の元素単体を用いたことで、原料段階で周期表4族の元素が酸化して、又は溶浸材の製造過程で存在し得る酸素などによって周期表4族の元素が酸化して、周期表4族の元素の炭化物を十分に形成できず(図3も参照)、熔融金属との濡れが不十分な箇所が生じたため、と考えられる。なお、例えば、試料No. 1-3の酸素量と、試料No. 1-102の酸素量との差は、図2、図3に示す酸素マッピング像を参照すれば、ダイヤモンド粒子とその近傍に存在する酸化物に含まれる酸素量の差によって生じると考えられる。

[0123] [試験例2]

ダイヤモンドの粉末の粒径を異ならせて、種々のダイヤモンド複合材料を製造し、熱特性、相対密度、酸素量を調べた。

[0124] この試験では、ダイヤモンドの粉末の粒径を除いて、試験例1の試料No. 1-1~1-12と同様にして、ダイヤモンド複合材料を作製した。概略は以下の通りである。平均粒径の0.1 μ m、1 μ m、20 μ m、50 μ m、100 μ m、300 μ m、400 μ mのダイヤモンドの粉末、平均粒径150 μ mの銀(Ag)粉末、平均粒径45 μ mであって、表2~表4に示す材質の4族化合物の粉末を用意した。直径10mm ϕ 、厚さ2mmの体積に対して、ダイヤモンドの粉末が60体積%、銀粉末が38体積%、4族化合物の粉末が2体積%となるように調整した。そして、ダイヤモンド粉末と4族化合物の粉末との湿式混合⇒乾燥⇒混合粉末をカーボン製成型に充填⇒プレス⇒銀粉末の充填⇒Ar雰囲気、10℃/min、1200℃×2時間、という工程を経て、溶浸材(直径10mm ϕ 、厚さ2mmの円板)を作製した(試料No. 2-1~2-88, 2-101~2-124)。

[0125] 表2~表4に「混合比(粗:微)」が「7:3」と記載された各試料では、ダイヤモンド粉末として、微粗混合粉末を用いた。この試験では、平均粒径が50 μ mの粉末を粗粒粉末とし、平均粒径が10 μ mの粉末を微粒粉末

とする試料（No. 2-3, 2-33, 2-63など）と、平均粒径が300 μm の粉末を粗粒粉末とし、平均粒径が1 μm の粉末を微粒粉末とする試料（No. 2-6, 2-36, 2-66など）とを用意した（いずれもメジアン粒径）。いずれの試料も、粗粒粉末と微粒粉末との配合比が体積割合で7:3となるように、粗粒粉末を多めに配合した。

[0126] 得られた試料No. 2-1~2-88, 2-101~2-124の溶浸材の熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)、熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/\text{K} = \text{ppm}/\text{K}$)、相対密度 (%）、冷熱サイクル耐性 (%）、酸素含有量（酸素量、質量%）を試験例1と同様にして測定した。その結果を表2~表4に示す。表2は、4族化合物に含む周期表4族の元素がTiである試料No. 2-1~2-28及び試料No. 2-101~2-104、表3はZrである試料No. 2-31~2-58及び試料No. 2-111~2-114、表4はHfである試料No. 2-61~2-88及び試料No. 2-121~2-124を示す。

[0127]

[表2]

試料 No.	原料								複合材料					
	ダイヤモンド				4族化合物			金属						
	粗粒 粒径	微粒 粒径	混合 比	含有量	材質	平均 粒径	含有量	材質	含有量	熱伝 導率	熱膨脹 係数	相対 密度	冷熱 サイクル 耐性	酸素量
	μm	μm	粗:微	体積%		μm	体積%		体積%	W/m・K	ppm/K	%	%	質量%
2-1	1	-	-	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	533	5.9	96.5	97	0.078
2-2	20	-	-	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	550	6.0	97.5	100	0.055
1-1	50	-	-	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	605	6.1	97.8	98	0.040
2-3	50	10	7:3	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	630	5.9	98.2	99	0.045
2-4	100	-	-	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	680	6.1	96.6	97	0.035
2-5	300	-	-	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	810	5.9	98.2	98	0.025
2-6	300	1	7:3	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	812	6.0	98.5	96	0.040
2-101	0.1	-	-	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	450	5.8	96.2	92	0.115
2-7	400	-	-	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	825	6.0	97.5	97	0.040
2-8	1	-	-	60	TiN	45	2	Ag	38	532	5.9	96.8	97	0.088
2-9	20	-	-	60	TiN	45	2	Ag	38	549	6.0	97.3	99	0.052
1-2	50	-	-	60	TiN	45	2	Ag	38	620	6.0	98.3	100	0.038
2-10	50	10	7:3	60	TiN	45	2	Ag	38	630	6.0	98.5	99	0.042
2-11	100	-	-	60	TiN	45	2	Ag	38	700	5.9	97.0	98	0.038
2-12	300	-	-	60	TiN	45	2	Ag	38	835	6.0	97.9	99	0.020
2-13	300	1	7:3	60	TiN	45	2	Ag	38	842	6.1	98.2	98	0.028
2-102	0.1	-	-	60	TiN	45	2	Ag	38	470	5.9	96.4	92	0.132
2-14	400	-	-	60	TiN	45	2	Ag	38	850	6.0	97.5	96	0.035
2-15	1	-	-	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	530	5.8	96.7	96	0.085
2-16	20	-	-	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	542	5.9	97.2	99	0.055
1-3	50	-	-	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	610	5.9	98.0	100	0.040
2-17	50	10	7:3	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	623	5.9	98.4	99	0.040
2-18	100	-	-	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	709	6.0	96.9	97	0.035
2-19	300	-	-	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	845	5.9	98.2	98	0.025
2-20	300	1	7:3	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	852	6.0	98.5	97	0.030
2-103	0.1	-	-	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	465	5.9	96.6	94	0.105
2-21	400	-	-	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	850	6.0	97.4	96	0.030
2-22	1	-	-	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	530	5.8	96.5	97	0.082
2-23	20	-	-	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	550	5.9	97.3	99	0.050
1-4	50	-	-	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	615	5.8	98.1	99	0.050
2-24	50	10	7:3	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	630	6.0	98.5	100	0.040
2-25	100	-	-	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	715	6.0	97.0	98	0.030
2-26	300	-	-	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	840	5.8	97.2	98	0.032
2-27	300	1	7:3	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	842	5.8	98.2	98	0.030
2-104	0.1	-	-	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	430	5.9	96.6	93	0.112
2-28	400	-	-	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	840	6.1	97.2	96	0.033

[0128]

[表3]

試料 No.	原料									複合材料					
	ダイヤモンド				4族化合物			金属							
	粗粒 粒径	微粒 粒径	混合 比	含有量	材質	平均 粒径	含有量	材質	含有量	熱伝 導率	熱膨脹 係数	相対 密度	冷熱 サイクル 耐性	酸素量	
	μm	μm	粗:微	体積%		μm	体積%		体積%	W/m・K	ppm/K	%	%	質量%	
2-31	1	-	-	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	528	5.9	96.6	97	0.099	
2-32	20	-	-	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	530	6.0	97.3	99	0.060	
1-5	50	-	-	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	598	5.9	97.5	98	0.053	
2-33	50	10	7:3	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	612	6.0	97.8	99	0.055	
2-34	100	-	-	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	708	6.1	96.9	98	0.045	
2-35	300	-	-	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	809	6.0	98.3	97	0.030	
2-36	300	1	7:3	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	811	6.0	98.7	98	0.028	
2-111	0.1	-	-	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	428	6.0	96.0	91	0.130	
2-37	400	-	-	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	820	6.1	97.0	95	0.045	
2-38	1	-	-	60	ZrN	45	2	Ag	38	530	5.9	96.5	97	0.090	
2-39	20	-	-	60	ZrN	45	2	Ag	38	538	6.1	97.3	98	0.062	
1-6	50	-	-	60	ZrN	45	2	Ag	38	612	6.0	97.8	100	0.050	
2-40	50	10	7:3	60	ZrN	45	2	Ag	38	618	6.0	98.0	99	0.045	
2-41	100	-	-	60	ZrN	45	2	Ag	38	715	6.1	97.2	98	0.030	
2-42	300	-	-	60	ZrN	45	2	Ag	38	812	6.1	97.9	97	0.045	
2-43	300	1	7:3	60	ZrN	45	2	Ag	38	828	6.0	98.1	97	0.030	
2-112	0.1	-	-	60	ZrN	45	2	Ag	38	433	6.0	96.5	91	0.125	
2-44	400	-	-	60	ZrN	45	2	Ag	38	822	6.1	97.1	95	0.044	
2-45	1	-	-	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	531	6.0	97.3	97	0.078	
2-46	20	-	-	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	550	5.9	97.5	98	0.055	
1-7	50	-	-	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	603	6.0	97.7	99	0.055	
2-47	50	10	7:3	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	614	6.0	98.6	99	0.043	
2-48	100	-	-	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	702	6.0	96.7	98	0.042	
2-49	300	-	-	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	818	5.9	98.0	99	0.033	
2-50	300	1	7:3	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	820	6.1	98.1	98	0.044	
2-113	0.1	-	-	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	441	5.9	95.1	91	0.152	
2-51	400	-	-	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	828	6.0	96.6	95	0.038	
2-52	1	-	-	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	528	6.0	97.3	96	0.075	
2-53	20	-	-	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	540	5.9	97.2	98	0.060	
1-8	50	-	-	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	600	5.9	97.7	99	0.050	
2-54	50	10	7:3	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	612	6.0	98.5	99	0.045	
2-55	100	-	-	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	700	6.0	96.6	98	0.040	
2-56	300	-	-	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	820	5.9	98.1	99	0.030	
2-57	300	1	7:3	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	822	6.1	98.2	97	0.040	
2-114	0.1	-	-	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	442	5.9	95.2	91	0.144	
2-58	400	-	-	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	830	6.0	96.9	95	0.035	

[0129]

[表4]

試料 No.	原料									複合材料					
	ダイヤモンド				4族化合物			金属							
	粗粒 粒径	微粒 粒径	混合 比	含有量	材質	平均 粒径	含有量	材質	含有量	熱伝 導率	熱膨脹 係数	相対 密度	冷熱 サイクル 耐性	酸素量	
	μm	μm	粗:微	体積%		μm	体積%		体積%	W/m・K	ppm/K	%	%	質量%	
2-61	1	-	-	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	529	5.9	96.5	98	0.092	
2-62	20	-	-	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	550	5.8	97.0	97	0.070	
1-9	50	-	-	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	590	6.0	96.8	96	0.055	
2-63	50	10	7:3	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	595	5.9	97.2	97	0.065	
2-64	100	-	-	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	695	6.1	97.2	97	0.055	
2-65	300	-	-	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	783	6.0	97.9	98	0.036	
2-66	300	1	7:3	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	799	6.1	98.0	97	0.042	
2-121	0.1	-	-	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	420	6.0	96.1	89	0.152	
2-67	400	-	-	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	805	5.9	96.5	95	0.056	
2-68	1	-	-	60	HfN	45	2	Ag	38	527	6.1	97.1	98	0.095	
2-69	20	-	-	60	HfN	45	2	Ag	38	540	6.1	97.1	97	0.062	
1-10	50	-	-	60	HfN	45	2	Ag	38	585	6.1	97.2	99	0.048	
2-70	50	10	7:3	60	HfN	45	2	Ag	38	600	6.1	97.4	98	0.054	
2-71	100	-	-	60	HfN	45	2	Ag	38	709	6.0	97.3	98	0.033	
2-72	300	-	-	60	HfN	45	2	Ag	38	796	6.1	97.0	96	0.055	
2-73	300	1	7:3	60	HfN	45	2	Ag	38	801	6.1	97.9	96	0.050	
2-122	0.1	-	-	60	HfN	45	2	Ag	38	433	6.0	96.5	90	0.133	
2-74	400	-	-	60	HfN	45	2	Ag	38	808	6.1	96.7	95	0.055	
2-75	1	-	-	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	532	6.1	96.9	96	0.083	
2-76	20	-	-	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	555	6.0	97.1	98	0.060	
1-11	50	-	-	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	585	6.0	96.9	96	0.045	
2-77	50	10	7:3	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	602	6.1	98.3	99	0.053	
2-78	100	-	-	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	693	6.1	96.5	98	0.055	
2-79	300	-	-	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	805	6.0	97.9	98	0.044	
2-80	300	1	7:3	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	815	6.1	98.3	98	0.045	
2-123	0.1	-	-	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	413	6.0	94.2	90	0.155	
2-81	400	-	-	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	815	6.1	97.2	95	0.045	
2-82	1	-	-	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	512	6.1	96.9	95	0.080	
2-83	20	-	-	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	525	6.0	97.1	98	0.065	
1-12	50	-	-	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	595	6.2	97.0	97	0.050	
2-84	50	10	7:3	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	600	6.1	98.3	99	0.050	
2-85	100	-	-	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	690	6.1	96.5	97	0.055	
2-86	300	-	-	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	802	6.0	97.9	98	0.042	
2-87	300	1	7:3	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	812	6.1	98.3	98	0.045	
2-124	0.1	-	-	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	410	6.0	94.2	90	0.155	
2-88	400	-	-	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	814	6.1	97.2	95	0.045	

[0130] 得られた試料No. 2-1~2-88の溶浸材はいずれも、ダイヤモンド粒子と、ダイヤモンド粒子の表面を覆い、周期表4族の元素を含む炭化物層（ここでは特にダイヤモンド粒子と周期表4族の元素とが結合したTiC層又はZrC層又はHfC層）とを備える被覆ダイヤモンド粒子と、被覆ダイ

ヤモンド粒子同士を結合する銀とを備える複合材料であった。そして、試料 No. 2-1~2-88 の複合材料はいずれも、表2~表4に示すように、酸素含有量が低く、緻密で、熱特性に優れることが分かる。具体的には、試料 No. No. 2-1~2-88 の複合材料は、酸素含有量が0.1質量%以下であり（ここでは多くの試料が0.06質量%以下）、相対密度が高く（ここでは多くの試料が97.0%以上）、熱伝導率が高い（ここでは多くの試料が600W/m・K以上）。更に、試料 No. 2-1~2-88 の複合材料は、冷熱サイクル耐性にも優れており（ここでは多くの試料が96%以上）、多くの試料は冷熱サイクルを受けても、500W/m・K以上を満たす。そして、表2~表4に示すように、ダイヤモンド粒子が大きいほど、熱伝導性に優れることが分かる。この試験では、熱伝導率が700W/m・K以上の複合材料（例えば、試料 No. 2-11, 2-34, 2-71 など）、更に800W/m・K以上の複合材料（例えば、試料 No. 2-5, 2-42, 2-79 など）が得られている。但し、ダイヤモンド粒子が大き過ぎる試料（ここでは平均粒径400 μ mのダイヤモンド粉末を用いた試料）は、研磨や切断などの加工性に劣ると考えられ、複合材料中のダイヤモンド粒子の平均粒径は400 μ m未満、更に300 μ m以下が好ましいと考えられる。

[0131] 特に、ダイヤモンド粉末として、微粗混合粉を用いた試料の複合材料は、微粗混合粉を用いていない試料と比較して、相対密度が非常に高くなり易く、より緻密になり易いといえる。また、微粗混合粉を用いた試料と用いていない試料とを比較して、例えば、粗粒粉末に平均粒径50 μ mのダイヤモンド粉末を用いた試料と、平均粒径50 μ mのダイヤモンド粉末のみを用いた試料とを比較すると、微粗混合粉を用いると、熱伝導率が高くなる傾向にあり、熱伝導性をより向上し易いといえる。

[0132] 一方、試料 No. 2-101~2-124 の複合材料は、原料に4族化合物の粉末を用いたものの、その他の試料と比較して酸素含有量が0.1質量%超と高く、熱特性も低くなっている。この理由として、ダイヤモンド粒子

が小さ過ぎることで、ダイヤモンド粒子に存在し得る酸化物が相対的に多くなって十分に低減、除去できず、酸化物が残存したこと、ダイヤモンドの粉末粒界が多くなって熱経路が長くなったこと、ダイヤモンド粒子の表面積が大きくなってダイヤモンドとA gとの界面での熱損失が大きくなったこと、が挙げられる。

[0133] この試験から、試料N o. 2-1~2-88の複合材料のような、酸素含有量が低く、緻密で、熱特性に優れるダイヤモンド複合材料は、複合材料中のダイヤモンドの平均粒径が0.1 μm 超400 μm 以下、更に1 μm 以上300 μm 以下を満たすことが好ましいことが分かる。

[0134] [試験例3]

ダイヤモンドの粉末及び金属粉末の配合比を異ならせて、種々のダイヤモンド複合材料を作製し、熱特性、相対密度、酸素量を調べた。

[0135] この試験では、主として、ダイヤモンド粉末及び金属粉末の配合比を試験例1から変更した点を除いて、試験例1の試料N o. 1-1~1-12と同様にして、ダイヤモンド複合材料を作製した。試料によっては、ダイヤモンド粉末の粒径や金属粉末の材質も試験例1から変更した。概略は以下の通りである。平均粒径の1 μm 、50 μm 、300 μm のダイヤモンドの粉末、平均粒径150 μm の銀(A g)粉末、又は28質量%のC uを含む銀合金(A g-28質量% C u)粉末、平均粒径45 μm であって、表5~表7に示す材質の4族化合物の粉末を用意した。直径10 mm ϕ 、厚さ2 mmの体積に対して、ダイヤモンドの粉末が25体積%、29体積%、30体積%、45体積%、60体積%、75体積%、90体積%、95体積%、銀粉末又は銀合金粉末が表5~表7に示す値、4族化合物の粉末が2体積%となるように調整した。そして、ダイヤモンド粉末と4族化合物の粉末との湿式混合⇒乾燥⇒混合粉末をカーボン製成型に充填⇒プレス⇒銀粉末又銀合金粉末の充填⇒A r雰囲気、10℃/min、1200℃×2時間、という工程を経て、溶浸材(直径10 mm ϕ 、厚さ2 mmの円板)を作製した(試料N o. 3-1~3-80, 3-101~3-104, 3-111~3-114,

3-121~3-124)。

[0136] 試料No. 3-125~3-127はいずれも、上記4族化合物の粉末を用いていない試料である。具体的には、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドの粉末、平均粒径 $150\mu\text{m}$ の銀合金(Ag-28質量%Cu)粉末、平均粒径 $45\mu\text{m}$ であって、周期表4族の元素の粉末(チタン(Ti)粉末、ジルコニウム(Zr)粉末、ハフニウム(Hf)粉末)を用意した。直径 10mm φ、厚さ 2mm の体積に対して、ダイヤモンドの粉末が30体積%、銀合金粉末が68体積%、周期表4族の元素の粉末が2体積%となるように調整した。そして、試料No. 3-1~3-80と同様にして、溶浸材(直径 10mm φ、厚さ 2mm の円板)を作製した。

[0137] 試料No. 3-128は、上記4族化合物の粉末を用いていない試料である。具体的には、平均粒径 $50\mu\text{m}$ のダイヤモンドの粉末、平均粒径 $150\mu\text{m}$ の銀合金(Ag-28質量%Cu)粉末、平均粒径 $45\mu\text{m}$ のチタン(Ti)粉末を用意した。直径 10mm φ、厚さ 2mm の体積に対して、ダイヤモンドの粉末が60体積%、銀合金粉末が38体積%、Ti粉末が2体積%となるように調整した。そして、Ti粉末と銀合金粉末とを混合した。この混合は、ミキサーミルを用いた乾式混合とした。そして、ダイヤモンド粉末をカーボン製成形型に充填⇒プレス⇒銀合金粉末とTi粉末との混合粉末を充填⇒Ar雰囲気(5kPa)、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $1200^\circ\text{C}\times 2\text{時間}$ 、という工程を経て、溶浸材(直径 10mm φ、厚さ 2mm の円板)を作製した。

[0138] 得られた試料No. 3-1~3-80, 3-101~3-104, 3-111~3-114, 3-121~3-128の溶浸材の熱伝導率($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)、熱膨張係数($\times 10^{-6}/\text{K}=\text{ppm}/\text{K}$)、相対密度(%）、冷熱サイクル耐性(%）、酸素含有量(酸素量、質量%)を試験例1と同様にして測定した。その結果を表5~表7に示す。表5は、4族化合物に含む周期表4族の元素がTiである試料No. 3-1~3-23及び試料No. 3-101~3-108、表6はZrである試料No. 3-31~3-50及び試

料No. 3-111~3-118、表7はHfである試料No. 3-61~3-80及び試料No. 3-121~3-132を示す。

[0139] [表5]

試料 No.	原料							複合材料				
	ダイヤモンド		4族化合物			金属						
	平均 粒径	含有量	材質	平均 粒径	含有量	材質	含有量	熱伝 導率	熱膨脹 係数	相対 密度	冷熱 サイクル 耐性	酸素量
	μm	体積%		μm	体積%		体積%	W/m・K	ppm/K	%	%	質量%
3-1	1	29	TiS ₂	45	2	Ag	69	508	13.2	97.2	98	0.082
3-2	1	30	TiS ₂	45	2	Ag	68	515	12.9	97.0	97	0.079
3-3	50	30	TiS ₂	45	2	Ag	68	542	12.9	97.0	99	0.070
3-4	50	45	TiS ₂	45	2	Ag	53	559	9.3	97.8	98	0.088
1-1	50	60	TiS ₂	45	2	Ag	38	605	6.1	97.8	98	0.040
3-5	50	60	TiS ₂	45	2	Ag-28Cu	38	545	5.8	96.8	95	0.090
3-6	50	75	TiS ₂	45	2	Ag	23	643	4.5	97.6	99	0.030
3-7	50	90	TiS ₂	45	2	Ag	8	679	3.1	96.9	99	0.030
3-101	50	25	TiS ₂	45	2	Ag	73	468	14.0	96.0	92	0.115
3-105	50	95	TiS ₂	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-8	300	90	TiS ₂	45	2	Ag	8	900	3.0	96.7	96	0.030
3-9	50	30	TiN	45	2	Ag	68	533	12.8	96.7	99	0.092
3-10	50	45	TiN	45	2	Ag	53	572	9.4	97.2	97	0.071
1-2	50	60	TiN	45	2	Ag	38	620	6.0	98.3	100	0.038
3-11	50	60	TiN	45	2	Ag-28Cu	38	552	5.8	96.5	96	0.088
3-12	50	75	TiN	45	2	Ag	23	644	4.4	97.6	98	0.035
3-13	50	90	TiN	45	2	Ag	8	688	3.1	97.2	98	0.035
3-102	50	25	TiN	45	2	Ag	73	460	13.9	96.4	92	0.125
3-106	50	95	TiN	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-14	50	30	TiH ₂	45	2	Ag	68	538	12.8	96.6	98	0.090
3-15	50	45	TiH ₂	45	2	Ag	53	566	9.3	97.9	97	0.070
1-3	50	60	TiH ₂	45	2	Ag	38	610	5.9	98.0	100	0.040
3-16	50	60	TiH ₂	45	2	Ag-28Cu	38	540	5.8	96.8	95	0.090
3-17	50	75	TiH ₂	45	2	Ag	23	643	4.5	97.6	99	0.030
3-18	50	90	TiH ₂	45	2	Ag	8	679	3.1	96.9	99	0.030
3-103	50	25	TiH ₂	45	2	Ag	73	468	14.0	96.4	93	0.105
3-107	50	95	TiH ₂	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-19	50	30	TiB ₂	45	2	Ag	68	542	12.7	96.8	97	0.088
3-20	50	45	TiB ₂	45	2	Ag	53	576	9.4	97.8	98	0.068
1-4	50	60	TiB ₂	45	2	Ag	38	615	5.8	98.1	99	0.050
3-21	50	60	TiB ₂	45	2	Ag-28Cu	38	552	5.8	96.7	96	0.072
3-22	50	75	TiB ₂	45	2	Ag	23	652	4.4	97.2	98	0.042
3-23	50	90	TiB ₂	45	2	Ag	8	681	3.0	96.5	98	0.033
3-104	50	25	TiB ₂	45	2	Ag	73	462	14.0	96.2	93	0.112
3-108	50	95	TiB ₂	45	2	Ag	3	溶浸せず				

[0140]

[表6]

試料 No.	原料							複合材料				
	ダイヤモンド		4族化合物			金属						
	平均 粒径	含有量	材質	平均 粒径	含有量	材質	含有量	熱伝 導率	熱膨脹 係数	相対 密度	冷熱 サイクル 耐性	酸素量
	μm	体積%		μm	体積%		体積%					
3-31	50	30	ZrS ₂	45	2	Ag	68	537	12.9	96.5	99	0.087
3-32	50	45	ZrS ₂	45	2	Ag	53	550	9.2	97.8	98	0.090
1-5	50	60	ZrS ₂	45	2	Ag	38	598	5.9	97.5	98	0.053
3-33	50	60	ZrS ₂	45	2	Ag-28Cu	38	530	5.7	96.5	96	0.078
3-34	50	75	ZrS ₂	45	2	Ag	23	620	4.4	97.5	98	0.043
3-35	50	90	ZrS ₂	45	2	Ag	8	651	3.0	96.5	97	0.035
3-111	50	25	ZrS ₂	45	2	Ag	73	440	13.9	96.1	91	0.122
3-115	50	95	ZrS ₂	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-36	50	30	ZrN	45	2	Ag	68	530	12.8	96.8	99	0.089
3-37	50	45	ZrN	45	2	Ag	53	560	9.4	98.1	98	0.078
1-6	50	60	ZrN	45	2	Ag	38	612	6.0	97.8	100	0.050
3-38	50	60	ZrN	45	2	Ag-28Cu	38	538	5.9	96.8	96	0.087
3-39	50	75	ZrN	45	2	Ag	23	622	4.4	97.6	98	0.040
3-40	50	90	ZrN	45	2	Ag	8	660	3.1	97.1	98	0.040
3-112	50	25	ZrN	45	2	Ag	73	448	14.0	96.0	90	0.140
3-116	50	95	ZrN	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-41	50	30	ZrH ₂	45	2	Ag	68	532	12.7	96.5	98	0.098
3-42	50	45	ZrH ₂	45	2	Ag	53	566	9.2	97.8	98	0.075
1-7	50	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	603	6.0	97.7	99	0.055
3-43	50	60	ZrH ₂	45	2	Ag-28Cu	38	543	5.8	96.9	96	0.084
3-44	50	75	ZrH ₂	45	2	Ag	23	631	4.4	97.2	98	0.042
3-45	50	90	ZrH ₂	45	2	Ag	8	660	3.1	97.1	98	0.030
3-113	50	25	ZrH ₂	45	2	Ag	73	454	14.0	96.2	91	0.133
3-117	50	95	ZrH ₂	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-46	50	30	ZrB ₂	45	2	Ag	68	532	12.7	96.5	98	0.095
3-47	50	45	ZrB ₂	45	2	Ag	53	556	9.2	97.8	98	0.072
1-8	50	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	600	5.9	97.7	99	0.050
3-48	50	60	ZrB ₂	45	2	Ag-28Cu	38	533	5.8	96.9	96	0.088
3-49	50	75	ZrB ₂	45	2	Ag	23	621	4.4	97.2	98	0.045
3-50	50	90	ZrB ₂	45	2	Ag	8	662	3.1	97.1	98	0.033
3-114	50	25	ZrB ₂	45	2	Ag	73	452	14.0	96.2	91	0.132
3-118	50	95	ZrB ₂	45	2	Ag	3	溶浸せず				

[0141]

[表7]

試料 No.	原料							複合材料				
	ダイヤモンド		4族化合物			金属		熱伝 導率	熱膨脹 係数	相対 密度	冷熱 サイクル 耐性	酸素量
	平均 粒径	含有量	材質	平均 粒径	含有量	材質	含有量					
	μm	体積%		μm	体積%		体積%					
3-61	50	30	HfS ₂	45	2	Ag	68	528	12.7	96.8	99	0.087
3-62	50	45	HfS ₂	45	2	Ag	53	540	9.4	97.2	97	0.070
1-9	50	60	HfS ₂	45	2	Ag	38	590	6.0	96.8	96	0.055
3-63	50	60	HfS ₂	45	2	Ag-28Cu	38	505	5.9	97.0	96	0.082
3-64	50	75	HfS ₂	45	2	Ag	23	600	4.5	97.2	97	0.055
3-65	50	90	HfS ₂	45	2	Ag	8	626	3.1	97.2	97	0.045
3-121	50	25	HfS ₂	45	2	Ag	73	415	14.0	97.0	90	0.176
3-129	50	95	HfS ₂	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-66	50	30	HfN	45	2	Ag	68	532	12.8	96.5	98	0.090
3-67	50	45	HfN	45	2	Ag	53	543	9.2	97.2	98	0.066
1-10	50	60	HfN	45	2	Ag	38	585	6.1	97.2	99	0.048
3-68	50	60	HfN	45	2	Ag-28Cu	38	518	5.9	96.6	96	0.087
3-69	50	75	HfN	45	2	Ag	23	609	4.4	97.2	98	0.045
3-70	50	90	HfN	45	2	Ag	8	633	3.1	96.5	97	0.040
3-122	50	25	HfN	45	2	Ag	73	418	14.1	95.1	90	0.166
3-130	50	95	HfN	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-71	50	30	HfH ₂	45	2	Ag	68	529	12.9	96.5	98	0.093
3-72	50	45	HfH ₂	45	2	Ag	53	543	9.5	98.1	98	0.085
1-11	50	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	585	6.0	96.9	96	0.045
3-73	50	60	HfH ₂	45	2	Ag-28Cu	38	532	5.7	96.8	96	0.088
3-74	50	75	HfH ₂	45	2	Ag	23	612	4.4	96.9	97	0.035
3-75	50	90	HfH ₂	45	2	Ag	8	631	3.0	97.1	98	0.043
3-123	50	25	HfH ₂	45	2	Ag	73	423	13.9	96.2	90	0.156
3-131	50	95	HfH ₂	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-76	50	30	HfB ₂	45	2	Ag	68	512	12.9	96.5	98	0.090
3-77	50	45	HfB ₂	45	2	Ag	53	540	9.5	98.1	98	0.089
1-12	50	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	595	6.2	97.0	97	0.050
3-78	50	60	HfB ₂	45	2	Ag-28Cu	38	522	5.7	96.8	96	0.087
3-79	50	75	HfB ₂	45	2	Ag	23	610	4.4	96.9	97	0.033
3-80	50	90	HfB ₂	45	2	Ag	8	641	3.0	97.1	98	0.044
3-124	50	25	HfB ₂	45	2	Ag	73	422	13.9	96.2	90	0.155
3-132	50	95	HfB ₂	45	2	Ag	3	溶浸せず				
3-125	1	30	Ti	45	2	Ag-28Cu	68	387	5.8	95.2	93	0.145
3-126	1	30	Zr	45	2	Ag-28Cu	68	376	5.7	95.4	91	0.167
3-127	1	30	Hf	45	2	Ag-28Cu	68	365	5.8	94.9	90	0.170
3-128	50	60	-	-	-	Ag-28Cu	38	473	5.7	93.8	91	0.175
						添加Ti	2					

[0142] 得られた試料No. 3-1~3-80の溶浸材はいずれも、ダイヤモンド粒子と、ダイヤモンド粒子の表面を覆い、周期表4族の元素を含む炭化物層（ここでは特にダイヤモンド粒子と周期表4族の元素とが結合したTiC層又はZrC層又はHfC層）とを備える被覆ダイヤモンド粒子と、被覆ダイ

ヤモンド粒子同士を結合する銀又は銀合金（試料N o. 3-5, 3-33, 3-63など）とを備える複合材料であった。そして、試料N o. 3-1~3-80の複合材料はいずれも、表5~表7に示すように、酸素含有量が低く、緻密で、熱特性に優れることが分かる。具体的には、試料N o. N o. 3-1~3-80の複合材料は、酸素含有量が0.1質量%以下であり、相対密度が高く（ここでは96.5%以上）、熱伝導率が高い（ここでは500W/m・K以上）。更に、試料N o. N o. 3-1~3-80の複合材料はいずれも、冷熱サイクル耐性にも優れている（ここでは95%以上）。試料N o. 3-5, 3-33, 3-63などの複合材料のように金属マトリクスが銀合金である場合でも、酸素含有量が低く、緻密で、熱特性に優れることが分かる。そして、表5~表7に示すように、ダイヤモンド粒子の含有量が多いほど、熱伝導性に優れることが分かる。

[0143] ダイヤモンド粒子の含有量が少なく、金属マトリクスである銀が多い試料N o. 3-101~3-104, 3-111~3-114, 3-121~3-124の溶浸材は、酸素濃度が0.1質量%超と高めで、熱特性も低い。この理由は、熱伝導性に優れるダイヤモンドの含有量が少ない上に、酸素を含有し得る銀が多過ぎることで、結果として酸素が多過ぎて、原料に上述の4族化合物の粉末を用いても、還元作用などを十分に発揮できずに酸化物が存在したため、と考えられる。

[0144] ダイヤモンド粒子の含有量が多く、金属マトリクスである銀が少ない試料N o. 3-105~3-108, 3-115~3-118, 3-129~3-132は、積層体の一部にのみ溶浸したものの、所定の大きさの溶浸材（ここでは直径10mmφ、厚さ2mmの円板、上述の酸素含有量の測定用素材）が得られなかったため、熱特性、相対密度、酸素量を調べていない。溶浸が不十分となった理由は、原料に用いた金属粉末の量が不足しており、金属マトリクスの形成、更には炭化物層の形成が十分に行えなかったため、と考えられる。

[0145] 一方、原料に周期表4族の元素単体を用いた試料N o. 3-125~3-

127では、溶浸材が得られたものの、試験例1で作製した試料No. 1-102~1-104と同様に酸素含有量が多く、相対密度も低く、熱特性も劣っている。他方、原料として、周期表4族の元素を銀合金粉末に添加したものをを用いた試料No. 3-128では、溶浸材が得られたものの、試料No. 3-125よりも、酸素含有量が多く、相対密度も低く、熱特性も劣っている。このことから、緻密で、熱特性に優れると共に、酸素濃度が低いダイヤモンド複合材料を製造するには、原料に周期表4族の元素単体ではなく、周期表4族の元素を含む硫化物、窒化物、水素化物、硼化物といった4族化合物を用いること、4族化合物の粉末の少なくとも一部をダイヤモンドの粉末に混合して用いることが好ましいことが分かる。

[0146] この試験から、試料No. 3-1~3-80の複合材料のような、酸素含有量が低く、緻密で、熱特性に優れるダイヤモンド複合材料は、複合材料中のダイヤモンドの含有量が25体積%超95体積%未満、更に30体積%以上90体積%以下が好ましいことが分かる。

[0147] [試験例4]

種々の方法で金属層を有する被覆複合材料を作製し、熱特性、相対密度、酸素量、表面粗さを調べた。相対密度は、金属層を含めて求めた。

[0148] ここでは、試験例1で作製した試料No. 1-1~1-12の溶浸材、試験例2で作製した試料No. 2-1, 2-3, 2-6の溶浸材、試験例3で作製した試料No. 3-2の溶浸材を用意し、金属めっき、又は金属箔の圧着、又は金属粉末の圧着によって、各溶浸材の表面に金属層を形成した。ここでの圧着は、加熱温度を400℃、圧力を4 t o n / c m² ≒ 392 M P a としたホットプレスを行って、金属箔や金属粉末を接合した。金属めっきは公知の条件を利用した。各試料の被覆複合材料に用いた、溶浸材の試料番号、金属層の材質、金属層の形成方法を表8に示す。各試料の被覆複合材料のサイズは、金属層を備える状態で直径10 mm φ、厚さ2.2 mmの円板であり、かつ、金属層の厚さが表8に示す値となるように、溶浸材の厚さや金属層の厚さなどを調整した。得られた試料No. 4-1~4-23の被覆複

合材料の熱伝導率 ($W/m \cdot K$)、熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/K = ppm/K$)、
)、相対密度 (%)、冷熱サイクル耐性 (%)、酸素含有量 (酸素量、質量
 %) を試験例 1 と同様にして測定した。その結果を表 8 に示す。

[0149] [表8]

試料 No.	溶浸材 試料 No.	金属層 材質	形成方法	金属層 厚さ	熱伝 導率	熱膨脹 係数	相対 密度	冷熱 サイクル 耐性	酸素量
				μm	$W/m \cdot K$	ppm/K	%	%	質量%
4-1	1-1	Ag	めっき	0.5	603	6.1	97.8	98	0.043
4-2	3-2	Ag	めっき	0.5	510	12.9	97.0	97	0.080
4-3	1-1	Ag	めっき	1	600	6.1	97.8	98	0.055
4-4	1-1	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	50	595	6.2	98.1	98	0.045
4-5	1-1	Ag	粉末使用、400°C 4ton/cm ²	100	590	6.3	98.1	99	0.048
4-6	1-2	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	600	6.2	98.9	100	0.041
4-7	1-3	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	599	6.0	99.2	100	0.040
4-8	1-4	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	605	6.0	98.5	99	0.053
4-9	1-5	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	590	6.1	98.3	99	0.055
4-10	1-6	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	602	6.0	98.4	100	0.054
4-11	1-7	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	593	6.1	98.2	99	0.055
4-12	1-8	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	590	6.0	98.5	99	0.054
4-13	1-9	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	585	6.1	97.2	97	0.055
4-14	1-10	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	575	6.2	98.0	99	0.050
4-15	1-11	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	578	6.0	97.6	97	0.045
4-16	1-12	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	585	6.3	97.2	99	0.055
4-17	2-1	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	525	6.0	97.3	98	0.080
4-18	2-3	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	620	6.0	98.9	100	0.050
4-19	2-6	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	800	6.2	98.9	97	0.045
4-20	1-1	Ag-28Cu	箔使用、400°C 4ton/cm ²	100	570	6.1	98.1	98	0.050
4-21	1-1	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	200	580	6.2	98.1	98	0.050
4-22	1-1	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	300	570	6.3	98.1	98	0.053
4-23	3-2	Ag	箔使用、400°C 4ton/cm ²	300	500	13.0	98.0	97	0.080

[0150] 表8に示すように、金属層を備える被覆複合材料であっても、酸素含有量が低く、緻密であり、金属層の厚さが $300\mu\text{m}$ 以下であれば、熱伝導性にも優れることが分かる。特に、ホットプレスで金属層を形成した場合には、複合材料の相対密度がより高い傾向にあり、より緻密になっている。この理由は、ホットプレスによって気孔が低減されたためと考えられる。

[0151] その他、この試験では、金属箔や金属粉といった金属層の原料の差異による熱特性への影響、金属層の組成の差異による熱特性への影響、ホットプレスやめっきといった金属層の形成方法の差異による熱特性への影響はいずれも小さいといえる。また、この試験から、酸素含有量については、金属層が酸素を含有し易い組成であったり（例えば、Cuを含む）、金属層が厚くなったりすると、若干増加する場合があるといえる。

[0152] [試験例5]

試験例1～試験例3で作製した試料について、高温に加熱した後の熱特性の劣化状態を調べた。

[0153] ここでは、試験例1で作製した試料No. 1-1, 1-102の溶浸材、試験例2で作製した試料No. 2-1, 2-3, 2-6の溶浸材、試験例3で作製した試料No. 3-2の溶浸材を用意した。用意した各試料の溶浸材を水素雰囲気中で加熱し、 800°C で1時間保持した後、室温まで冷却して、試験例1と同様にして熱伝導率を測定した。そして、この加熱前の熱伝導率が加熱後にどの程度低下するかを評価した。

評価は、劣化率 $=\{[(\text{加熱前の熱伝導率}) - (\text{加熱後の熱伝導率})] / (\text{加熱前の熱伝導率})\} \times 100$ を求めることで行った。ここでは、上述の条件で加熱を1回行った場合（熱処理1回目）と、上述の条件で加熱を2回行った場合（熱処理2回目）について、加熱後の熱伝導率（ $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ ）と劣化率（％）とを測定した。その結果を表9に示す。

[0154]

[表9]

試料 No.	溶浸材 試料 No.	熱処理前 熱伝導率 W/m・K	熱処理1回目		熱処理2回目	
			800℃熱処理後の 熱伝導率	劣化率	800℃熱処理後の 熱伝導率	劣化率
			W/m・K	%	W/m・K	%
5-1	1-1	605	590	2.5	585	3.3
5-2	2-1	533	528	0.9	525	1.5
5-3	2-3	630	625	0.8	620	1.6
5-4	2-6	812	800	1.5	780	3.9
5-5	3-2	515	510	1.0	508	1.4
5-6	1-102	422	398	5.7	370	12.3

[0155] 表9に示すように800℃の加熱前において熱特性に優れるダイヤモンド複合材料である試料No. 5-1～5-5はいずれも、800℃で加熱された場合でも熱伝導率の低下が少なく、耐熱性に優れることが分かる。具体的には、いずれの試料も、800℃に加熱された場合でも、熱伝導率の劣化率が5%未満である。この試験では、2回の加熱を受けても、上記劣化率が5%未満である。他方、800℃の加熱前において試料No. 5-1よりも熱特性に劣る試料No. 5-6は、800℃に加熱された場合にも熱伝導率の低下が大きく、劣化率が5%以上であり、2回の加熱を受けると10%以上である。

[0156] 試料No. 5-1～5-5の複合材料のような、酸素含有量が低く、緻密で熱伝導率が高いダイヤモンド複合材料は、銀ロウ材の接合を模擬したような高温に加熱された場合でも、熱伝導率の低下が少ない。このような複合材料は、放熱部材に利用されて、銀ロウ材といった高融点の接合材が接合された後にも、高い熱伝導率を維持できることが分かる。

[0157] 本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能であり、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味及び範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0158] 本発明の放熱部材は、スーパーコンピュータ、その他パーソナルコンピ

ュータやモバイル電子機器などに具備されるCPU (Central Processing Unit)、GPU (Graphics Processing Unit)、HEMT (High Electron Mobility Transistor)、チップセット、メモリーチップなどに利用される半導体素子の放熱部材に利用できる。本発明のダイヤモンド複合材料は、上記半導体素子の放熱部材などのように、高い放熱性が望まれる放熱部材の素材に利用できる。本発明のダイヤモンドの複合材料の製造方法は、ダイヤモンドと銀又は銀合金とを主体とし、緻密で熱伝導性に優れるダイヤモンド複合材料の製造に利用できる。

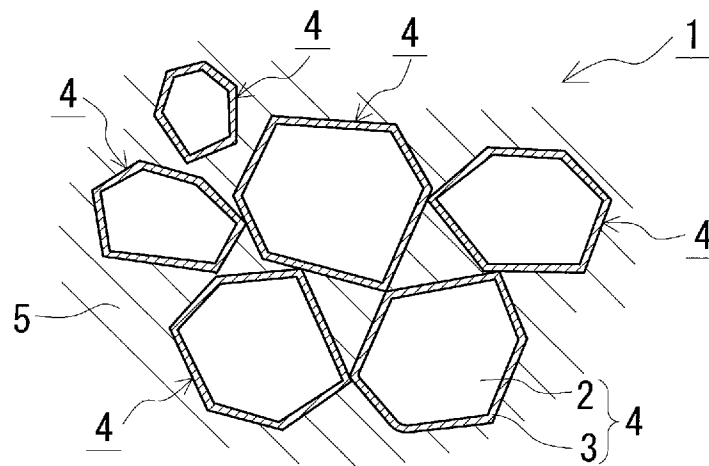
符号の説明

- [0159] 1, 1 A ダイヤモンド複合材料 1 B 被覆複合材料
 2, 2 1 ダイヤモンド粒子 3 炭化物層
 4 被覆ダイヤモンド粒子 5 金属マトリクス 6 金属層
 2 0 ダイヤモンドの粉末 3 0 4 族化合物の粉末 2 3 混合粉末
 5 0 金属粉末
 2 3 5 積層体 2 3 5 5 両側金属積層体
 5 2 熔融金属 5 4 複合熔融金属
 1 0 0 成形型 1 1 0 容器 1 2 0 蓋
 3 0 0 4 族化合物 3 0 1 周期表4 族の元素
 3 0 2 4 族化合物の構成元素のうち、周期表4 族の元素以外の元素
 6 0 0 酸素 6 4 0 ガス状の化合物

請求の範囲

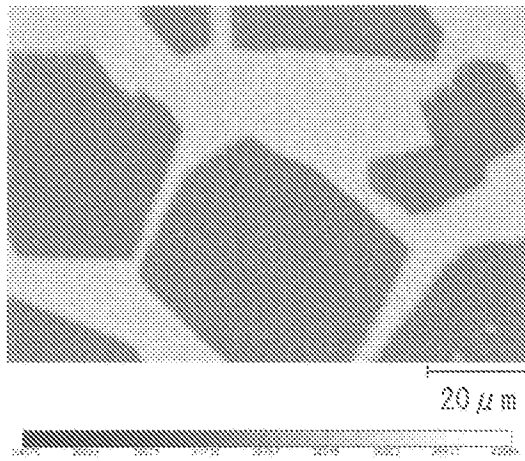
- [請求項1] ダイヤモンド粒子と、前記ダイヤモンド粒子の表面を覆い、周期表4族の元素を含む炭化物層とを備える被覆ダイヤモンド粒子と、
前記被覆ダイヤモンド粒子同士を結合する銀又は銀合金とを備え、
酸素含有量が0.1質量%以下であるダイヤモンド複合材料。
- [請求項2] 相対密度が96.5%以上である請求項1に記載のダイヤモンド複合材料。
- [請求項3] 前記ダイヤモンド粒子の平均粒径が1 μm 以上300 μm 以下である請求項1又は請求項2に記載のダイヤモンド複合材料。
- [請求項4] 前記ダイヤモンド粒子の含有量が30体積%以上90体積%以下である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のダイヤモンド複合材料。
- [請求項5] 室温における熱伝導率が500 W/m $\cdot$ K以上である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載のダイヤモンド複合材料。
- [請求項6] 30℃～150℃における平均の熱膨張係数が 3×10^{-6} /K以上 13×10^{-6} /K以下である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のダイヤモンド複合材料。
- [請求項7] -60℃～+250℃における冷熱サイクル耐性が95%以上である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のダイヤモンド複合材料。
- [請求項8] 800℃に加熱した後における熱伝導率の劣化率が5%未満である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載のダイヤモンド複合材料。
- [請求項9] 前記ダイヤモンド複合材料の表面の少なくとも一部を覆う金属層を更に備え、前記金属層の厚さが1 μm 以上300 μm 以下である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のダイヤモンド複合材料。
- [請求項10] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のダイヤモンド複合材料から構成される放熱部材。

[図1]

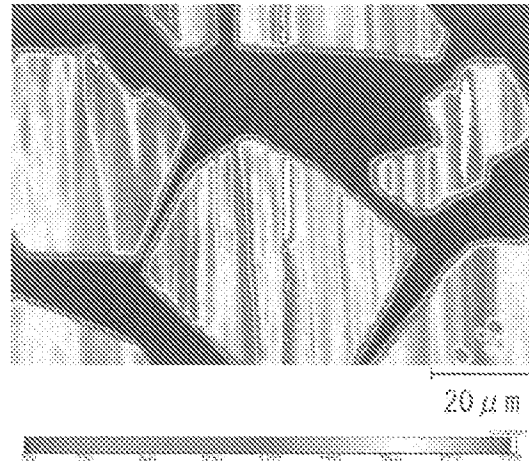


[図2]

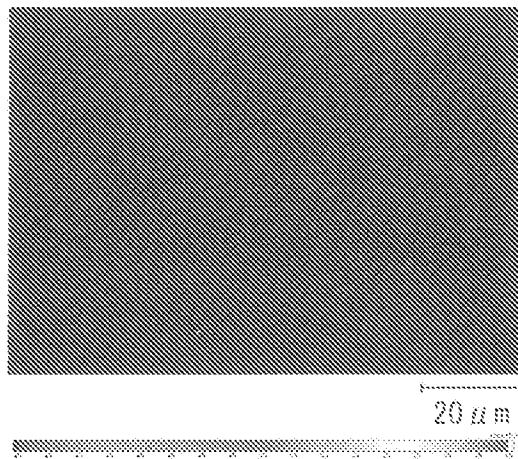
反射電子像



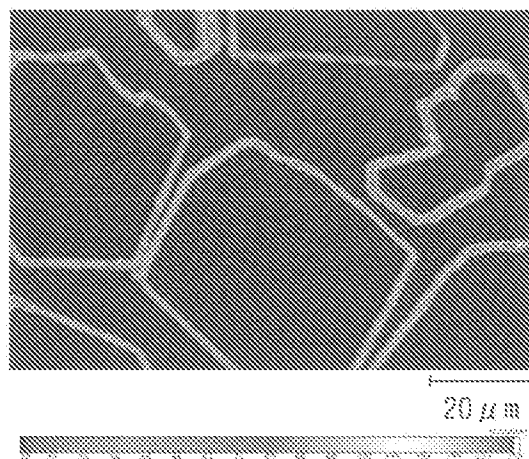
C イメージ



O イメージ

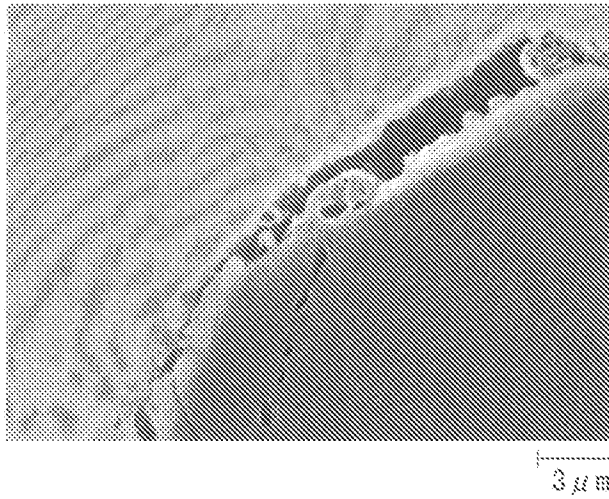


Ti イメージ

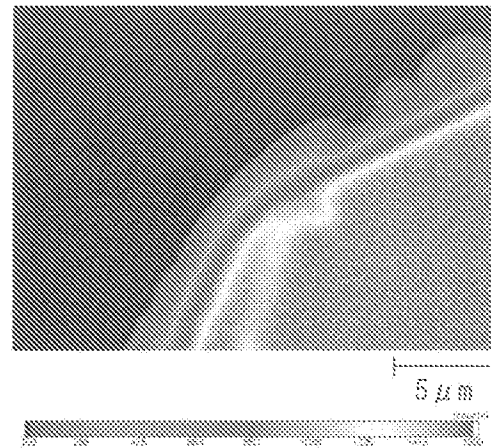


[図3]

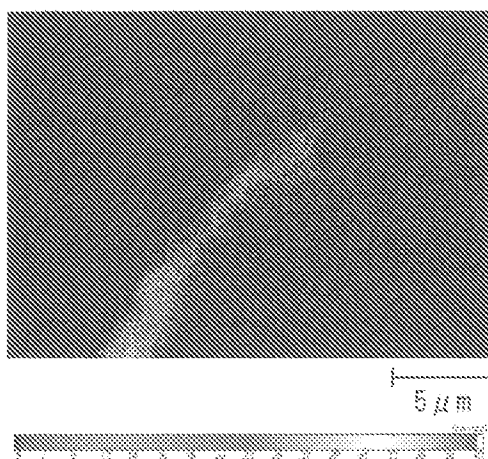
反射電子像



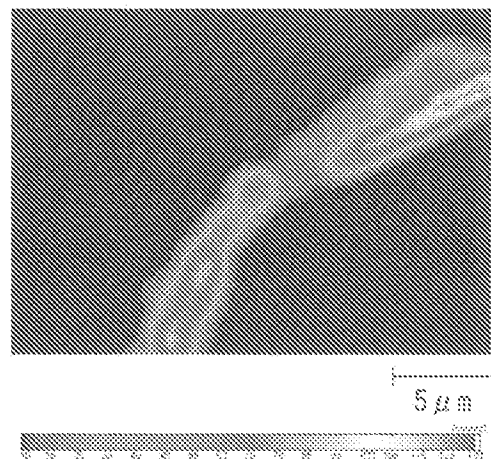
O イメージ



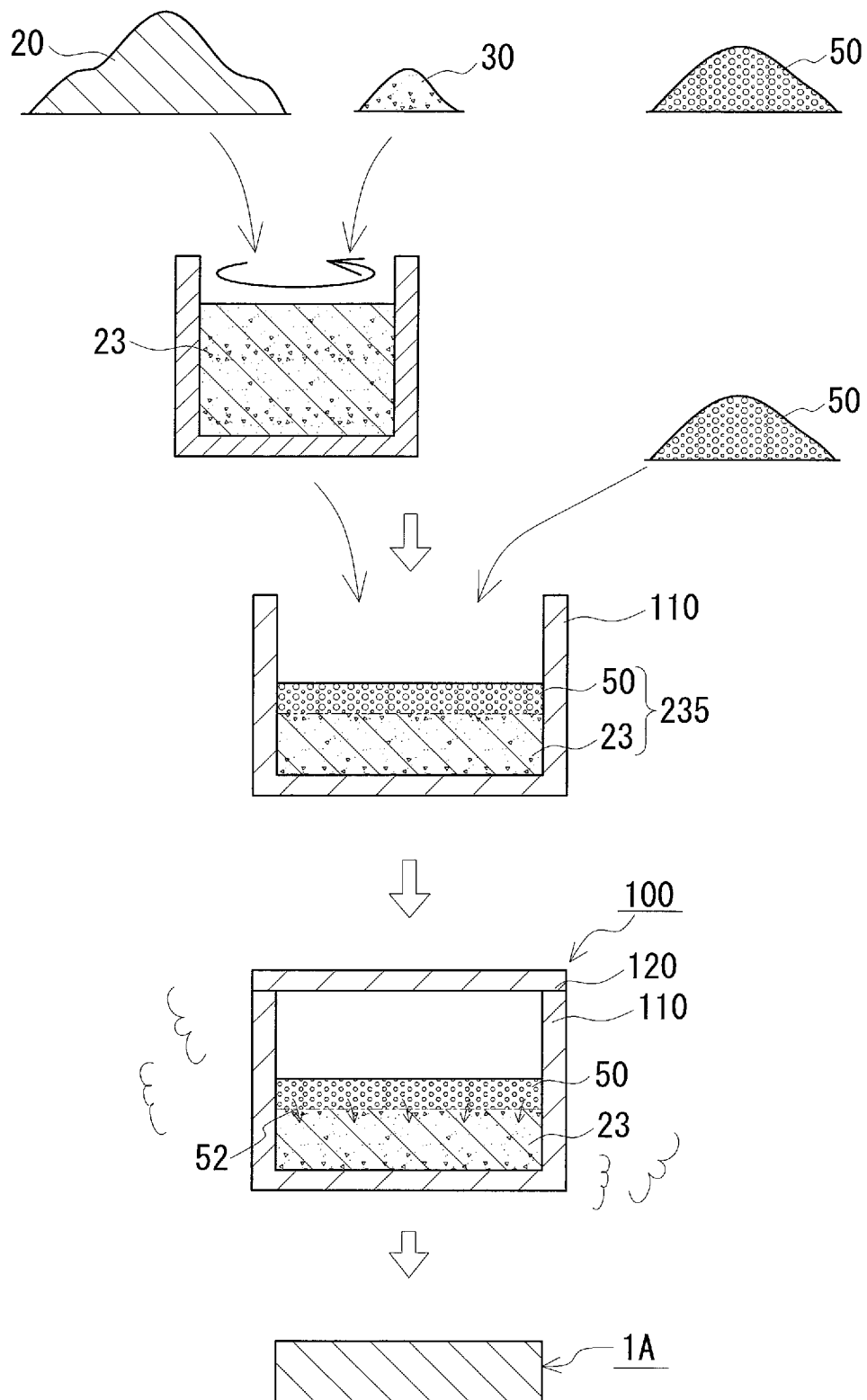
O イメージ



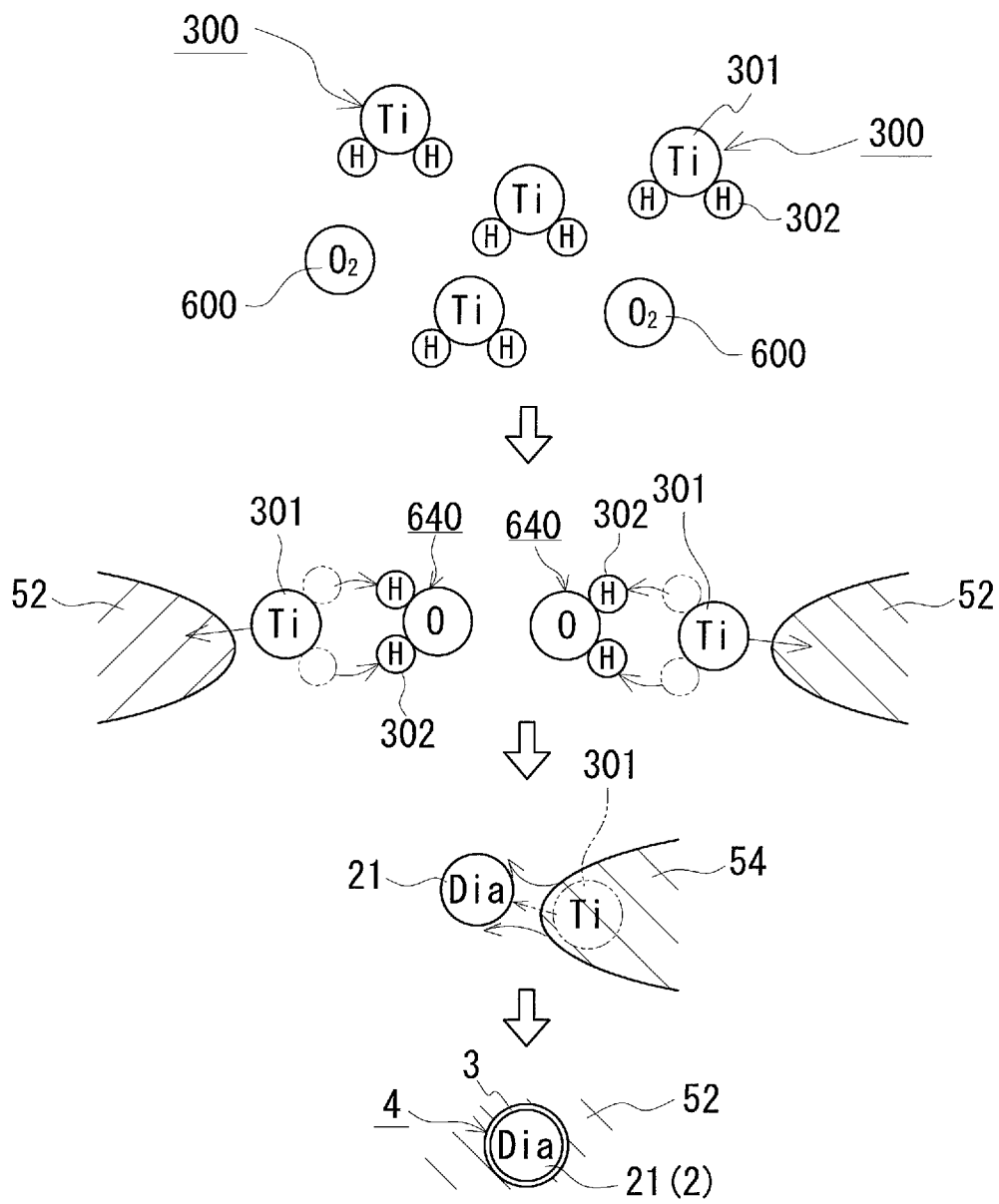
Ti イメージ



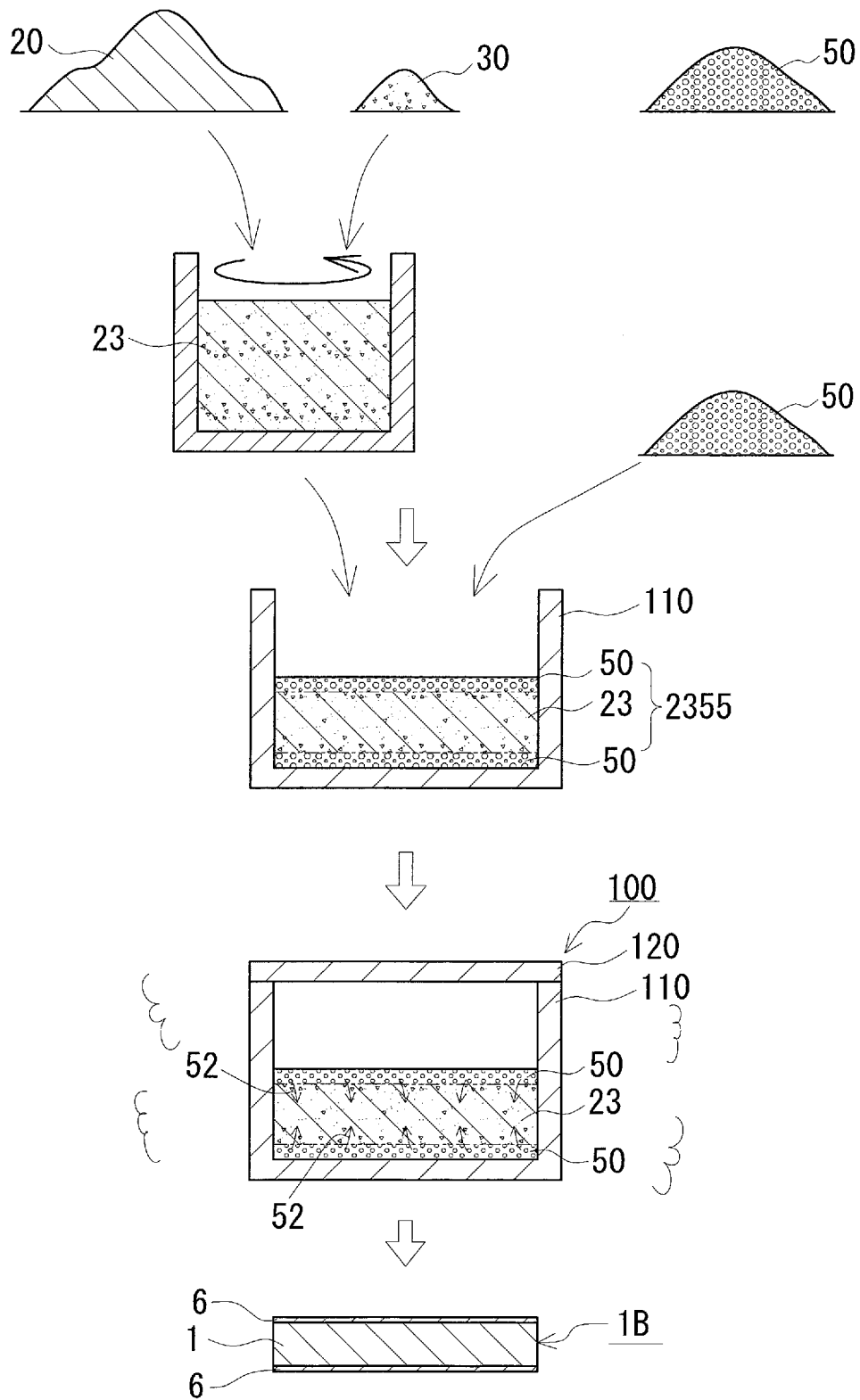
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/074880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C26/00(2006.01)i, B22F3/10(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C1/10(2006.01)i, C22C5/06(2006.01)i, C22C5/08(2006.01)i, C22C32/00(2006.01)i

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, B22F3/10, B22F3/24, C22C1/05, C22C1/10, C22C5/06, C22C5/08, C22C32/00

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.
X Y	JP 2013-115096 A (Tomei Diamond Co., Ltd.), 10 June 2013 (10.06.2013), claims; paragraph [0026] (Family: none)	1 2-10
Y	JP 2004-197153 A (Allied Material Corp.), 15 July 2004 (15.07.2004), claims (Family: none)	2-10

☐ 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
13 November 2015 (13.11.15)

Date of mailing of the international search report
24 November 2015 (24.11.15)

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, B22F3/10(2006.01)i, B22F3/24(2006.01)i, C22C1/05(2006.01)i, C22C1/10(2006.01)i, C22C5/06(2006.01)i, C22C5/08(2006.01)i, C22C32/00(2006.01)i

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, B22F3/10, B22F3/24, C22C1/05, C22C1/10, C22C5/06, C22C5/08, C22C32/00

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
X Y	JP 2013-115096 A（トーマイダイヤ株式会社）2013.06.10, 特許請求の範囲、第0026段落（ファミリーなし）	1 2 - 1 0
Y	JP 2004-197153 A（株式会社アライドマテリアル）2004.07.15, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	2 - 1 0

☐ 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

1 3 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 1 . 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100-8915
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）

米田 健志

4 X

8 9 2 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7