



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 889**

51 Int. Cl.:
C04B 35/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01972038 .2**

86 Fecha de presentación : **10.09.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1337497**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2003**

54 Título: **Material conductor de calor.**

30 Prioridad: **21.11.2000 RU 2000129403**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

73 Titular/es: **Skeleton Technologies AG.**
Zugerstrasse 72
6340 Baar, CH

72 Inventor/es: **Ekström, Tommy;**
Zheng, Jie;
Kloub, Kauthar;
Gordeev, Sergey K. y
Danchukova, Liya V.

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material conductor de calor.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un material compuesto conductor de calor hecho de una mezcla de partículas de diamante y que comprende partículas de diamante, carburo de silicio y silicio o aleación de silicio.

10 **Antecedentes de la invención**

Los materiales que tienen una alta conductividad térmica se usan ampliamente en dispositivos de intercambio de calor, como disipadores de calor e intercambiadores de calor, etc., y están compuestos típicamente de metales con alta conductividad térmica, como aluminio, cobre y plata, siendo la conductividad térmica de estos metales de 120 a 220 W/mK, 400 W/mK y 430 W/mK, respectivamente. La plata es bastante cara y no se usa tanto como el cobre. El uso de cobre tiene algunos inconvenientes. Uno es la densidad bastante alta ($8,9 \text{ g/cm}^3$) que hace pesados los dispositivos que usan cobre. La alta densidad del cobre también resulta en un valor bastante bajo de la difusividad térmica $\alpha = 1,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ ($\alpha = \lambda / C_p \cdot \rho$ donde α es el factor de difusividad térmica, λ es el factor de conductividad térmica, C_p es la capacidad térmica y ρ es la densidad). La baja difusividad térmica restringe la aplicación de cobre a artículos donde no es necesaria transferencia rápida de calor. Otro inconveniente es la tendencia del cobre a oxidarse. El óxido de cobre formado sobre la superficie de un dispositivo de intercambio de calor reduce considerablemente las propiedades térmicas de todo el dispositivo. Otro inconveniente más es que el cobre tiene un alto coeficiente de dilatación térmica en relación con el material usado en circuitos integrados, la diferencia de coeficiente de dilatación térmica causa tensiones y un riesgo de grietas en la unión entre el circuito y el disipador de calor si se usa cobre como material disipador de calor. Los inconvenientes del aluminio son una conductividad térmica moderada y un alto coeficiente de dilatación térmica.

En la industria electrónica ha surgido una necesidad de mejores disipadores de calor debido al desarrollo de circuitos más rápidos y más pequeños. Los elementos que producen calor ahora pueden estar más compactados. Por consiguiente, la transferencia de calor tiene que ser más eficiente, el exceso de calor de los puntos calientes locales tiene que ser evacuado rápidamente. Los requisitos fundamentales para el material disipador de calor son alta conductividad térmica, un coeficiente de dilatación térmica cercano al del Si y bajo peso específico (véase MRS Bulletin, volumen 26 N° 6, junio 2001). Aquí el diamante se presentaría como el material obvio de elección para disipadores de calor.

Se sabe que el diamante tiene buenas propiedades de conductividad térmica (500 a 2000 W/mK) y habría sido el material perfecto para disipadores de calor si no fuera por el coste y la dificultad de fabricación de formas adecuadas. Aun así muchos disipadores de calor hacen uso de diamante. Existen diferentes maneras de aplicar el diamante: como cristales de diamante individuales, revestimientos de diamante CVD y materiales compuestos de diamante.

La patente de EE.UU. N° 6.031.285 (Sumitomo) desvela un disipador de calor para semiconductores que tiene una estructura que comprende un metal (A) de al menos un metal seleccionado del grupo que consta de Cu, Ag, Au, Al, Mg y Zn; un carburo (B') hecho de un metal (B) de al menos un metal seleccionado del grupo que consta de los grupos 4a y 5a de la Tabla Periódica y cromo; y una pluralidad de partículas de diamante. El disipador de calor tiene una estructura en la que más de un cuarto de la superficie de las partículas individuales de diamante está cubierto con el carburo metálico (B') y las partículas de diamante cubiertas con el carburo metálico (B') están separadas unas de otras por el metal (A). El transporte de calor va del diamante al metal (A). Las propiedades de conductividad térmica están comprendidas entre 230 y 730 W/mK, los valores más bajos se consiguen cuando el metal A está compuesto de Ag, Cu y Mg y los más altos cuando el metal A está compuesto en su mayoría de Ag y una pequeña cantidad de Cu. Las deficiencias de la invención son: bajas propiedades de conductividad térmica cuando se usa Al, Mg, y Zn, y coste cuando se usa Ag y Au.

La patente de EE.UU. N° 6.171.691 (Sumitomo) desvela un material donde las partículas de diamante están rodeadas de carburo metálico, el carburo metálico y los diamantes forman un esqueleto, los intersticios de este esqueleto están rellenos de metal. En primer lugar, una aleación metálica que contiene una pequeña cantidad de sustancia formadora de carburo se infiltra entre los diamantes que están colocados en un molde. La sustancia formadora de carburo reacciona con los diamantes y forma carburo sobre la superficie de los diamantes. El carburo junto con el diamante forma una estructura conectada. La aleación metálica "portadora" se solidifica entre los diamantes cubiertos de carburo o se evapora. Después se infiltra una segunda aleación metálica dentro del espacio libre del cuerpo poroso. Después el cuerpo se saca del molde. El metal es al menos uno de Ag, Cu, Au y Al y la sustancia formadora de carburo es al menos uno de Ti, Zr y Hf. El transporte de calor va del diamante a través del carburo al metal. La propiedad de conductividad térmica está comprendida entre 300 y 900 W/mK. Las deficiencias de este material son el procesamiento complicado y el alto coste del producto.

Tanto la patente de EE.UU. N° 6.031.285 como la patente de EE.UU. N° 6.171.691 disuaden del uso de la sustancia formadora de carburo como el único elemento de relleno, siendo la razón que el elemento formador de carburo tiene en sí mismo una baja conductividad térmica, que bajaría la conductividad térmica del material inventado en su totalidad.

La patente de EE.UU. N° 5.783.316 (Universidad de California, Oakland) desvela un compuesto de diamante-cobre-plata. El material está compuesto de partículas de diamante aglutinadas entre sí con cobre o aleaciones de cobre. La conductividad térmica de este material se encuentra entre la de las partículas de diamante y la del cobre. Para conseguir una mejor adhesión de las aleaciones de cobre a las partículas de diamante, éstas son cubiertas con una

5 capa delgada de metales formadores de carburos. Los inconvenientes de este material son la densidad bastante alta causada por el cobre y el alto coeficiente de dilatación lineal térmica, que también está determinado por el cobre. La alta dilatación térmica resulta en una deformación sustancial del artículo a temperaturas elevadas. También el material, al igual que el propio cobre puro, no es resistente frente a la oxidación.

Existen varias patentes que desvelan materiales compuestos de diamante donde el uso pretendido no es principalmente el intercambio de calor. Los principales campos de aplicación para estos tipos de material son el corte y componentes de desgaste abrasivo. Varias patentes revelan técnicas para producir materiales que contienen diamante, carburo de silicio y silicona usando procedimientos de alta presión.

La patente de EE.UU. N° 4.151.686 desvela un procedimiento de alta presión y alta temperatura en el que se usa alta presión durante la etapa de sinterización para permanecer en la zona estable del diamante del diagrama de fases a 1300-1600°C, realizándose la sinterización en cámaras de alta presión con presiones de 30.000-60.000 atm. Sólo prensas y matrices construidas especialmente consiguen las presiones extremadamente altas requeridas. Las consecuencias son altos costes de producción, capacidad de producción limitada y formas y tamaños limitados de los cuerpos de compuesto de diamante. El material producido según las enseñanzas de la patente US 4.151.686 contiene al menos del

15 80% hasta el 95% de diamantes con una gran cantidad de enlaces diamante a diamante. El alto contenido de diamante hace duro al material pero también frágil y sensible a choques mecánicos.

Otro material producido con procedimientos de alta presión y alta temperatura es Syndax3 de De Beers. Es un material pensado para desgaste abrasivo, como perforación de rocas. El material está compuesto de partículas de diamante y SiC sinterizadas entre sí. Según la Industrial Diamond Review N° 6 1985, el material Syndax3 tiene contacto de diamante a diamante. Se podría pensar que un contacto de diamante a diamante sería bueno para las propiedades de conductividad térmica. Aun así, Syndax3 presenta, según nuestras mediciones, un factor de difusividad térmica de no más de 1.442 cm²/s y una conductividad térmica de no más de 265 W/mK.

Varias patentes revelan técnicas para producir materiales que contienen diamante, carburo de silicio y silicio sin usar altas presiones. Existen varias variaciones del procedimiento, concernientes principalmente al uso de diferentes materiales carbonosos (que se refieren en lo sucesivo a toda clase de materiales de carbono no diamantífero como negro de humo, fibras de carbono, coque, grafito, carbono pirolítico, etc.). En principio, se siguen las siguientes etapas.

A. Se usan como materiales precursores partículas de diamante no recubiertas o, normalmente, partículas de diamante recubiertas de carbono y materiales carbonosos. Según los ejemplos, la patente de EE.UU. 4.220.455 empieza añadiendo una capa delgada (500-1000 Angstrom) de carbono sobre los diamantes mediante una reacción pirolítica. La pirólisis se hace en vacío durante unos pocos minutos suministrando gas natural o metano, dentro de un horno con partículas de diamante a 1200°C. A veces se usan diamantes sin una capa de carbono pirolítico, como en la patente de EE.UU. 4.381.271, las patentes EPO 0 043 541, EPO 0 056 596 y JP 6-199571A. Tanto los diamantes recubiertos como los no recubiertos de carbono se mezclan con materiales carbonosos como una fuente principal de carbono, por ejemplo negro de humo, fibras cortas o tela de carbono y un aglutinante, etc., antes de la formación de cuerpos sin tratar.

B. La formación de cuerpos sin tratar de la mezcla de partículas de diamante/material carbonoso se hace en un molde. Los cuerpos sin tratar contienen disolventes adicionales y aglutinantes temporales o permanentes para facilitar la formación y aumentar la resistencia del cuerpo sin tratar.

C. Las piezas de trabajo se realizan tratando con calor los cuerpos sin tratar. Algunos aglutinantes se vaporizan sin dejar ningún residuo, por ejemplo la parafina, otros aglutinantes se endurecen dejando un residuo carbonoso en la pieza de trabajo, por ejemplo fenolformaldehído y resinas epoxídicas.

D. La infiltración de la pieza de trabajo porosa con silicio fundido se hace para formar carburo de silicio en una reacción entre el carbono y el silicio. El tratamiento térmico se hace de tal manera que minimice la grafitización del diamante, que se considera perjudicial. En los ejemplos de la patente de EE.UU. 4.220.455 se infiltra silicio en vacío cuando el cuerpo está en un molde, a una temperatura entre 1400°C-1550°C durante 15 minutos, tiempo durante el cual se completa la reacción entre el silicio y el carbono. La patente de EE.UU. 4.242.106 usa un vacío de 1,33-266 Pa (0,01-2,0 torr) durante la infiltración. El tiempo requerido, que depende en gran medida del tamaño del cuerpo, se determina empíricamente y tarda aproximadamente 15-20 minutos a una temperatura superior a 1400°C, o 10 minutos a 1500°C. La patente de EE.UU. 4.381.271 usa fibras de carbono para estimular la infiltración de silicio líquido por una acción capilar. En la mayoría de las patentes la infiltración se realiza en un molde. En algunas de las primeras patentes la infiltración se realiza fuera del molde, como en la patente EPO 0 043 541.

Ninguno de los procedimientos para producir materiales compuestos de diamante-carburo de silicio-silicio descritos anteriormente usa grafitización intencionadamente.

ES 2 273 889 T3

En la patente de RU 2036779, se moldea una preforma de polvo de diamante, posiblemente junto con agua o alcohol etílico. La preforma se coloca en un horno y se impregna con silicio líquido a 1420-1700°C en argón o vacío. En el procedimiento, la superficie de los granos de diamante se grafitiza mínimamente, ya que la mayor parte del diamante aún no ha cambiado. Esta poca cantidad de grafito reacciona en contacto con el silicio infiltrado, creando una superficie delgada de carburo de silicio que impide cualquier formación adicional de diamante a grafito durante el procedimiento usado. El inconveniente de este procedimiento es el escaso control y que no existe procedimiento para regular la cantidad de SiC producido, silicio residual o porosidad residual que queda en el compuesto.

En los documentos WO99/12866 y WO00/18702 se desvelan procedimientos para producir un compuesto de diamante-SiC-Si. Los compuestos producidos están compuestos de partículas de diamante en una matriz de SiC y Si o aleación de Si en las siguientes proporciones: al menos el 20% en volumen de partículas de diamante, al menos el 5% en volumen de SiC. El compuesto tiene una excelente combinación de propiedades como baja densidad, alto módulo de elasticidad, bajo coeficiente de dilatación térmica y resiste a la oxidación. Sin embargo, la conductividad térmica del material no es suficientemente alta para poder solucionar la necesidad de mejores disipadores de calor para la industria electrónica.

El objeto de la presente invención es proporcionar un material que tiene un factor de conductividad térmica a temperatura ambiente de al menos 400 W/mK y una difusividad térmica de al menos 2,1 cm²/s, que podría ser producido en una forma deseada y de manera económica.

Resumen de la invención

Este objeto se logra según la invención mediante un material compuesto conductor de calor hecho de una mezcla de partículas de diamante y que comprende partículas de diamante, carburo de silicio y silicio o aleación de silicio, el carburo de silicio forma una estructura de esqueleto interconectado que rodea a cada partícula de diamante individual y el silicio o la aleación de silicio rellena los intersticios del esqueleto de carburo de silicio, siendo el grafito creado por grafitización de las partículas de diamante la única fuente de carbono en el material, en el que dicho material compuesto conductor de calor tiene un contenido de diamante de al menos el 58% en volumen y el 81% en volumen como máximo, un contenido de carburo de silicio de al menos el 3% en volumen y el 41% en volumen como máximo y un contenido de silicio o aleación de silicio del 39% en volumen como máximo, y las partículas de diamante están compuestas de al menos dos fracciones con diferente tamaño de partículas, teniendo al menos el 50% en peso de la partículas en la mezcla de partículas de diamante, de las cuales está hecho el material conductor, un diámetro de 80 µm o superior, siendo el tamaño mínimo de las partículas de diamante 6 µm, por lo que el material conductor tiene una difusividad térmica de al menos 2,1 cm²/s y una conductividad térmica de al menos 400 W/mK.

En una realización preferida, el contenido de nitrógeno en la fracción de diamante con el mayor diámetro es 300 ppm o inferior y la conductividad térmica es al menos 430 W/mK.

En otra realización preferida, el contenido de nitrógeno en la fracción de diamante con el mayor diámetro es 130 ppm o inferior y la conductividad térmica es al menos 490 W/mK.

En una nueva realización preferida el contenido de nitrógeno en la fracción de diamante con el mayor diámetro es 80 ppm o inferior y la conductividad térmica es al menos 550 W/mK.

En una realización preferida más, la aleación de silicio incluye al menos un metal del grupo que está compuesto de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Al, Ge, y en el material puede estar incluida una pequeña cantidad de un compuesto de metal-carbono que comprende al menos un metal del grupo que está compuesto de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Al, Ge. En esta realización, el contenido de nitrógeno en la fracción de diamante con el mayor diámetro es preferiblemente 100 ppm o inferior y la conductividad térmica es al menos 500 W/mK.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se describirá la invención con referencia a las Figuras, de las que:

la Figura 1 muestra una foto tomada en un SEM de una sección transversal de un material fracturado según una realización de la invención.

La Figura 2 muestra una foto a mayor escala tomada en un SEM de una sección transversal de un material fracturado según otra realización de la invención.

Descripción de realizaciones

El material según la presente invención se produce según procedimientos presentados en los documentos WO99/12866 y WO00/18702. Estos procedimientos incluyen las siguientes etapas:

1. Formación de una pieza de trabajo porosa de una mezcla que contiene partículas de diamante.

2. Tratamiento térmico de la pieza de trabajo y control de la temperatura de calentamiento y el tiempo de calentamiento de manera que se crea una cierta cantidad deseada de grafito por grafitización de partículas de diamante, creando así un cuerpo intermedio.

5 3. Infiltración de silicio fundido o alternativamente una aleación de silicio dentro del cuerpo intermedio.

4. Reacción del silicio fundido y el grafito para formar SiC.

10 Mediante el procedimiento de fabricación descrito anteriormente se forma un artículo con una forma predeterminada. No se produce contracción, dilatación o deformación a un nivel macroscópico durante el procedimiento desde la formación de la pieza de trabajo hasta el producto acabado. Se hace referencia a las publicaciones anteriormente mencionadas WO99/12866 y WO00/18702 para más detalles de los procedimientos.

En lo siguiente:

15 Densidad sin tratar = peso del cuerpo sin tratar/volumen del cuerpo sin tratar,

Densidad relativa sin tratar = densidad sin tratar/densidad teórica del diamante, y

20 Porosidad = 1-densidad relativa sin tratar.

La pieza de trabajo está formada de una mezcla de partículas de diamante que tienen un tamaño mínimo de $6\text{ }\mu\text{m}$; estando formada la pieza de trabajo con una densidad relativa sin tratar de al menos el 60%. La mezcla de diamante está compuesta de al menos dos fracciones diferentes con diferente tamaño de partículas de diamante. Del contenido de diamante en la pieza de trabajo al menos el 50% en peso debe tener un diámetro de $80\text{ }\mu\text{m}$ o superior. El uso de al menos dos fracciones diferentes con diferentes tamaños de partículas de diamante es necesario para alcanzar un grado de compactación en la pieza de trabajo que en el producto compacto sinterizado dé una concentración de diamante suficientemente alta (es decir, un recorrido corto para que los fonones se desplacen entre los diamantes) como para alcanzar los niveles requeridos de difusividad térmica y conductividad térmica. El contenido de diamante en la pieza de trabajo es al menos el 95% en peso, es decir, puede usarse una pequeña cantidad de aglutinante.

La formación de la pieza de trabajo se lleva a cabo por procedimientos conocidos como colada en cinta a presión, colada de suspensión acuosa o colada de gel usando equipamiento convencional.

35 La duración total del tratamiento térmico del cuerpo de diamante es tan larga como se necesite para que la masa de diamante en el cuerpo haya disminuido una cantidad deseada debido a grafitización de las partículas de diamante. Un ejemplo de tratamiento térmico es calentar la pieza de trabajo a temperaturas entre 1000 y 1900°C en vacío o una atmósfera inerte.

40 La infiltración de Si o aleación de silicio fundidos se lleva a cabo por procedimientos conocidos tales como fundir una pieza sólida sobre la superficie de la pieza de trabajo, suministrar Si o aleación de silicio ya fundidos sobre la superficie de la pieza de trabajo o sumergiendo la pieza de trabajo en una colada de Si o aleación de silicio. A medida que la colada se infiltra en la pieza de trabajo reacciona con el grafito y forma SiC o una fase de SiC que incluye elementos procedentes de los elementos de aleación. La fase de carburo de silicio formada y una pequeña cantidad de fase de silicio o aleación de silicio sin reaccionar rellenan el espacio poroso de la pieza de trabajo.

El tratamiento térmico y la infiltración pueden llevarse a cabo ventajosamente en el mismo horno.

50 La colada de infiltración usada puede ser una aleación de silicio que comprende al menos un metal del grupo que está compuesto de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Al o Ge. En este caso pueden formarse pequeñas cantidades de compuestos de fase secundaria, como siliciuros metálicos, carburos metálicos, etc.

El material compuesto sinterizado está compuesto así de tres fases fundamentales, una fase de diamante, una fase de carburo de silicio alrededor de las partículas de diamante y una fase de silicio o aleación de silicio sin reaccionar entre áreas de carburo de silicio. La Figura 1 muestra una vista general de una sección transversal típica de un material producido con el procedimiento descrito anteriormente según una realización de la presente invención vista mediante electrones retrodispersados en microscopia electrónica de exploración. Las partículas oscuras son diamante, el esqueleto gris es SiC y los puntos blancos son áreas de silicio. La composición inicial era: 75% en peso D8 ($150\text{ }\mu\text{m}$) + 20% en peso D31 ($20\text{ }\mu\text{m}$) + 5% en peso D32 ($7\text{ }\mu\text{m}$), donde las denotaciones D8, D31 y D32 son abreviaturas para diferentes diamantes usados y los diferentes tamaños medios de partículas usados se indican entre paréntesis. El carburo de silicio que se ha formado a partir de la reacción entre el diamante grafitizado y la colada está revistiendo y rodeando a cada partícula de diamante individual. La fase de SiC forma una estructura de esqueleto interconectada, que está rodeando a las partículas de diamante. La Figura 2 muestra una vista más ampliada de una sección transversal típica de una segunda realización de un material según la invención que contiene diamantes de $200\text{--}250\text{ }\mu\text{m}$ (diámetros de las partículas más grandes) para ilustrar el vínculo de los diamantes y el SiC que rodea a los diamantes. No hay virtualmente contacto de diamante a diamante en el material compuesto. Debido al hecho de que el SiC tiene un coeficiente de dilatación térmica mayor que el coeficiente de dilatación térmica del diamante, el SiC trata de contraerse más que las partículas de diamante durante el enfriamiento después de la terminación del tratamiento térmico. A temperaturas

inferiores a la temperatura a la que se formó el SiC, el SiC que rodea a las partículas de diamante individuales ejercerá una fuerza compresiva sobre cada partícula. Se cree que esto contribuye en alguna medida a la conductividad térmica sorprendentemente buena del material según la invención. El silicio o la aleación de silicio sin reaccionar junto con las posibles pequeñas cantidades de compuestos de fases secundarias, como carburos metálicos, siliciuros metálicos, etc., está situados en las áreas intermedias al carburo de silicio que rodea a las partículas de diamante. El material compuesto sinterizado contiene dichas fases en la siguiente proporción: 58-815 en volumen de diamante, máx. 39% en volumen de Si o aleación de Si, y 3-41% en volumen de SiC.

Los límites del contenido de diamante han sido determinados empíricamente. Una concentración de diamante inferior al 58% en volumen en el cuerpo acabado se traduce en una conductividad térmica demasiado baja. Una concentración de diamante superior al 79% en volumen es difícil de conseguir con la técnica de formación usada. Por otra parte, una concentración de diamante superior al 79% en volumen causa problemas durante la infiltración de a colada, la pieza de trabajo entera no será rellenada completamente por la colada, esto conduce a malas propiedades del compuesto acabado, tanto térmicas como mecánicas. Sin embargo, con técnicas especiales de formación y técnica de infiltración asistida por presión moderada podría aumentarse ligeramente la concentración de diamante en el cuerpo acabado, puede obtenerse un contenido de diamante del 81% en volumen.

Para proporcionar un valor elevado de conductividad térmica a un material compuesto es crucial tener buena adhesión entre las diferentes fases, véase el Manual de diamantes industriales y películas de diamante, página 184. La capa de grafito formada sobre la superficie de las partículas de diamante tiene una buena adhesión al diamante ya que el grafito es diamante transformado. Cuando la colada de silicio reacciona con dicho grafito el carburo de silicio formado hereda la adhesión muy buena al diamante y se forma un fuerte enlace entre el carburo y el diamante. Cuando tiene lugar germinación de carburo de silicio sobre una superficie de grafito que se ha formado mediante grafitización de diamante el carburo de silicio formado crece de manera epitaxial, es decir, el crecimiento de carburo de silicio sobre el diamante sigue la orientación cristalográfica del diamante. Se cree que la manera en que se forma carburo de silicio y el fuerte enlace entre las partículas de diamante y el carburo de silicio circundante son factores decisivos para obtener la conductividad térmica sorprendentemente alta de un material según la presente invención. Se obtiene un largo recorrido libre para el transporte de fonones en el material según la presente invención. En la tabla 3 se muestra que la conductividad térmica depende de cómo se ha proporcionado el carbono que forma carburo de silicio en materiales que por lo demás tienen composiciones iniciales idénticas.

Una buena calidad de las materias primas, diamantes así como silicio, es esencial para alcanzar los niveles máximos de difusividad térmica y conductividad térmica. Ejemplos de parámetros importantes de calidad del diamante son bajos niveles volumétricos de cobalto, níquel y nitrógeno. Es bien sabido que un bajo nivel de nitrógeno produce buena conductividad térmica. Es una ventaja si el contenido de nitrógeno de las partículas de diamante de gran tamaño es 300 ppm o inferior, preferentemente 100 ppm e inferior. Se alcanzan valores muy altos de conductividad térmica cuando el contenido de nitrógeno es 80 ppm e inferior.

La grafitización de las superficies de diamante tiene un efecto positivo respecto a defectos superficiales físicos sobre las partículas de diamante, lo que resulta en la mejora del recorrido de transporte de fonones.

Sorprendentemente, hemos descubierto que no se necesita un enlace directo entre diamantes para conseguir buena conductividad térmica. Es más esencial tener un recorrido de transporte de fonones de alta calidad. Se ilustra en los ejemplos ofrecidos más adelante.

En las tablas 1 y 2 se muestran valores de difusividad térmica y conductividad térmica para varias composiciones de fases diferentes. La tabla 1 recalca los niveles de diamante establecidos, y la tabla 2 la importancia de los tamaños de las partículas de diamante. Las denotaciones D1, D2, etc. son abreviaturas para diferentes diamantes usados y el tamaño medio de partícula está indicado entre paréntesis.

Para facilitar la comprensión de la presente invención, en la Tabla 1 y la Tabla 2 están presentes algunas composiciones de fases que no entran dentro del alcance de la invención. Estas composiciones están marcadas con un asterisco.

La composición de fase de las muestras sinterizadas dadas en las tablas 1 y 2 son valores calculados. Se usaron las cuatro ecuaciones siguientes.

$$\Phi_D = (1 - \varepsilon_0)(1 - a)$$

$$\Phi_{SiC} = (1 - \varepsilon_0)(M_{SiC} \cdot \rho_D / M_C \cdot \rho_{SiC})a$$

$$\Phi = 1 - (\Phi_D + \Phi_{SiC})$$

$$a = (\rho_{SiC} + 1,18 \cdot \varepsilon_0 - 3,51) / (2,03(1 - \varepsilon_0))$$

Donde ε_0 es la porosidad inicial, ρ_{SiC} , ρ_D y ρ_{SiC} son las densidades del compuesto sinterizado, el diamante y el carburo de silicio, M_{SiC} y M_C son las masas moleculares de carburo de silicio y carbono y, por último, a es el grado de grafitización.

Tabla1

Composición inicial (% en peso)	Tamaño de partícula para cada tipo de diamante (µm)	Densidad relativa sin tratar (%)	Densidad (g/cm ³)	C _p calculado o (J/kgK)	Composición de fases del compuesto sinterizado (fracción vol.)			α ± 5% medido (cm ² /s)	λ calculado a (W/mK)
					D	SiC	Si		
65%D1+25%D23+10%D32	D1(420), D23(53), D32(7)	77	3,293	538	0,79	0,03	0,18	3,455	612
65%D2+25%D23+10%D32	D2(420), D23(53), D32(7)	77	3,283	539	0,78	0,03	0,19	3,333	590
65%D34+25%D24+10%D32	D34(300), D24(50), D32(7)	79	3,332	544	0,75	0,13	0,12	3,408	618
65%D5+25%D31+10%D32	D5(150), D31(20), D32(7)	79	3,394	547	0,73	0,23	0,04	3,389	630
65%D11+35%D25	D11(200), D25(28)	75	3,230	549	0,72	0,06	0,23	2,642	468
75%D8+20%D31+5%D32	D8(150), D31(20), D32(7)	74	3,369	558	0,66	0,30	0,04	3,362	632
75%D9+15%D31+5%D32	D9(88), D31(20), D32(7)	72	3,306	559	0,65	0,24	0,11	2,642	488

75%D26+20%D31+5%D32	D26(91), D31(20), D32(7)	70	3,302	562	0,63	0,26	0,11	2,176	404
50,7%D3+49,3%D29	D3(420), D29(10)	71	3,345	563	0,62	0,32	0,06	2,713	511
70%D37+15%D24+5%D31	D37(200), D24(50), D31(20)	70	3,338	565	0,61	0,33	0,06	2,759	521
70%D24+30%D30*	D24(50), D30(5)	70	3,340	566	0,60	0,34	0,06	2,036	385
70%D10+25%D31+5%D29	D10(80), D31(20), D29(10)	68	3,300	567	0,60	0,30	0,10	2,282	427
80%D7+15%D24+5%D31	D7(125), D24(50), D31(20)	65	3,227	569	0,58	0,24	0,18	2,704	497
100%D23*	D23(53)	64	3,277	573	0,55	0,33	0,12	1,869	351
60%D24+40%D29	D24(50), D29(10)	65	3,295	578	0,55	0,36	0,09	1,762	336

Tabla 2

Composición inicial (% en peso)	Tamaño de partícula para cada tipo de diamante (µm)	Densidad relativa sin tratar (%)	Densidad (g/cm ³)	C _p calculado o (J/kgK)	Composición de fases del compuesto sinterizado (fracción vol.)			α ± 5% medido (cm ² /s)	λ calculado a (W/mK)
					D	SiC	Si		
65%D4+25%D24+10%D32	D4(500), D24(50), D32(7)	79	3,345	545	0,75	0,15	0,10	3,590	657
65%D1+25%D28+10%D27	D1(420), D28(53), D27(6)	79	3,318	541	0,77	0,09	0,14	4,076	732
65%D3+25%D24+10%D32	D3(420), D24(50), D32(7)	79	3,339	544	0,75	0,14	0,11	3,372	613
50,7%D3+49,3%D29	D3(420), D29(10)	74	3,361	558	0,66	0,29	0,05	2,851	535
65%D34+25%D24+10%D32	D34(300), D24(50), D32(7)	79	3,332	544	0,75	0,13	0,12	3,408	618
65%D12+35%D31	D12(160), D31(20)	75	3,329	553	0,69	0,21	0,10	2,993	551
75%D8+20%D31+5%D32	D8(150), D31(20), D32(7)	74	3,369	558	0,66	0,30	0,04	3,362	632
65%D14+35%D31	D14(180), D31(20)	74	3,307	554	0,69	0,19	0,12	2,822	517

65%D13+25%D31+10%D32	D13(160), D31(20), D32(7)	77	3,364	551	0,71	0,23	0,06	2,793	517
70%D15+30%D35	D15(150), D35(8)	70	3,314	565	0,62	0,29	0,09	2,182	408
75%D36+20%D31+5%D32	D36(125), D31(20), D32(7)	74	3,332	557	0,68	0,24	0,08	2,562	475
75%D22+25%D29	D22(125), D29(10)	32	3,273	565	0,61	0,25	0,14	2,351	435
70%D17+30%D29	D17(125), D29(10)	69	3,311	566	0,61	0,30	0,09	2,230	418
70%D16+30%D35	D16(106), D35(8)	70	3,322	565	0,62	0,30	0,08	2,226	418
75%D26+20%D31+5%D32	D26(91), D31(20), D32(7)	70	3,265	561	0,65	0,20	0,15	2,228	408
75%D9+15%D31+10%D32	D9(88), D31(20), D32(7)	72	3,306	559	0,65	0,24	0,11	2,642	488
70%D10+25%D31+5%D29	D10(80), D31(20), D32(7)	68	3,290	570	0,58	0,32	0,10	2,300	449
70%D18+30%D30*	D18(75), D30(5)	71	3,315	562	0,64	0,27	0,09	2,020	376
70%D19+30%D30*	D19(63), D30(5)	70	3,340	566	0,60	0,34	0,06	2,036	385
60%D24+40%D29*	D24(50), D29(10)	65	3,295	578	0,55	0,36	0,09	1,762	336
70%D20+30%D33*	D20(45), D33(3)	70	3,318	564	0,62	0,30	0,08	1,948	365
70%D21+30%D33+	D21(38), D33(39)	70	3,328	564	0,62	0,30	0,08	1,946	365

ES 2 273 889 T3

Los materiales según la invención presentan un índice de dilatación térmica en el intervalo entre $1,8 \cdot 10^{-6}$ y $2,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Es un nivel muy bajo de dilatación térmica que se corresponde bien con los índices de dilatación térmica de las placas de circuitos integrados.

- 5 Como se expuso antes, la creación de la fuente de carbono para el carburo juega un papel importante en el logro de un alto nivel de conductividad térmica. Se realizó una serie de experimentos para cuantificar este fenómeno. Se añadió carbono a las piezas de trabajo o se formó en la pieza de trabajo de tres maneras diferentes, después las piezas de trabajo fueron infiltradas con silicio fundido y se midió la difusividad térmica del compuesto sinterizado. La mezcla de diamante que forma la pieza de trabajo fue exactamente la misma, representada por la composición de muestra A.
- 10 Las fuentes de carbono suministradas para la formación de carburo fueron grafitización de los diamantes, deposición de carbono pirolítico en la pieza de trabajo y polvo de carbono mezclado junto con el polvo de diamante que forma la pieza de trabajo. La preparación y resultados de los experimentos se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Parámetros de fabricación	Número de muestra	Composición antes de grafitización (% en peso)	Tamaño de partícula (μm)	a medido $\pm 5\%$ (cm^2/s)	Valor medio de a (cm^2/s)	C_p calculado	λ calculado (W/mK)
Grafitización, infiltración de Si	A1	A=65%D8,25%	D8(150),	2,915	3,04	567	574
	A2	D31,10%D32	D31(20), D32(7)	3,164			
Deposición de C pirolítico, tratamiento térmico, infiltración de Si	B1	~4% C pirolítico + A	D8(150), D31(20), D32(7)	2,080	2,09	566	394
	B2			2,108			
Polvo de carbono, deposición de C pirolítico, tratamiento térmico, infiltración de Si	C1	3%C, 4,5-5,3%C pirolítico, +A	D8(150), D31(20), D32(7)	1,691	1,71	595	324
	C2			1,724			
Polvo de carbono, tratamiento térmico, infiltración de Si	D1	7% C+A	D8(150), D31(20), D32(7)	2,043	1,96	594	378
	D2			1,883			

60

Se muestra claramente que la muestra A, donde no se ha proporcionado fuente externa de carbono, tiene la difusividad térmica más alta. Las composiciones de fases de las muestras se determinaron en este caso mediante análisis de imágenes por SEM de superficies fracturadas para ofrecer un nivel calculado de la conductividad.

65

Existen algunas variaciones en las composiciones de fases entre los cuatro grupos diferentes de muestras. La razón para estas diferencias en el producto final son las dificultades para llegar a la misma composición exacta final cuando se usan diferentes caminos de fabricación. Cuando se añadió carbono externo (B; C; D) la cantidad residual de silicio en la muestra final se redujo alrededor del 10% (A). Este fue especialmente el caso cuando al añadir carbono pirolítico

(B; C), donde se observó menos del 1% de silicio. Posteriormente, la formación de carburo de silicio aumentó algo, pero los cambios de fase globales resultaron en diferencias moderadas en los valores de C_p usados para calcular el nivel de conductividad térmica de las diferentes muestras, compárese la Tabla 3.

Las variaciones descritas anteriormente no son suficientemente grandes para explicar la gran diferencia en la difusividad térmica medida cuando se añade carbono externo. La importancia de tener carbono procedente de diamante formando la capa de SiC circundante que se extiende por el interior de la estructura del esqueleto del compuesto permite un mecanismo óptimo reticular de transporte de fonones. La Tabla 3 muestra la gran influencia del origen de la fuente de carbono sobre la difusividad térmica. Cuando el compuesto está hecho según la presente invención, el nivel final de conductividad térmica excede el de los metales, siendo el cobre uno de los mejores con $\lambda=400$ W/mK y $a=1,16$ cm²/s.

La difusividad térmica se midió usando técnica de destello láser. La superficie superior del disco de muestra fue irradiada con un láser, que proporcionó un impulso instantáneo de energía. La energía del láser fue absorbida por la superficie superior y se desplazó a través de la muestra. Inmediatamente después de haberse emitido el destello láser, se monitorizó la radiación térmica producida por la temperatura de la cara posterior, que fue detectada usando un detector infrarrojo fotovoltaico. El destello láser subió la temperatura de la muestra sólo unos pocos grados. La difusividad térmica (a) fue calculada a partir del espesor (L) de la muestra y el tiempo requerido para que la temperatura de la superficie posterior alcanzara la mitad del aumento total de temperatura ($t_{1/2}$) usando la ecuación $a=kL^2/t_{1/2}$ donde k es una constante. El equipo de destello láser usado fue un ULVAC Sinku-Riko TC-700/Melt con láser de vidrio de neodimio que tiene longitud de onda oscilante de $1,064 \mu\text{m}$ y un detector IR de indio y antimonio que fue enfriado con nitrógeno líquido. Las dimensiones de las muestras fueron discos con 10 mm de diámetro y un espesor de 4-5 mm. Las mediciones se hicieron a temperatura ambiente, la anchura del impulso 0,88 ms, duración del impulso 0,3 ms, diámetro del impulso 15 mm, energía del impulso 15 J/impulso y voltaje 2,4 kV.

Después se calculó la conductividad térmica λ usando la ecuación $a=\lambda/C_p\rho$, donde C_p es la capacidad térmica y ρ la densidad. La capacidad térmica C_p se calculó según $C_p=\Sigma(\rho_i\Phi_iC_i)/\rho_{\text{scd}}$ donde ρ_{scd} es la densidad del compuesto sinterizado, ρ_i la densidad de cada fase, Φ_i es el volumen parcial de cada fase y C_i es la capacidad térmica de cada fase.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto conductor de calor hecho de una mezcla de partículas de diamante y que comprende partículas de diamante, carburo de silicio y silicio o aleación de silicio, el carburo de silicio forma una estructura de esqueleto interconectado que rodea a cada partícula de diamante individual y el silicio o la aleación de silicio rellena los intersticios del esqueleto de carburo de silicio, siendo el grafito creado por grafitización de las partículas de diamante la única fuente de carbono en el material, en el que dicho material compuesto conductor de calor tiene un contenido de diamante de al menos el 58% en volumen y el 81% en volumen como máximo, un contenido de carburo de silicio de al menos el 3% en volumen y el 41% en volumen como máximo y un contenido de silicio o aleación de silicio del 39% en volumen como máximo, y las partículas de diamante están compuestas de al menos dos fracciones con diferente tamaño de partículas, teniendo al menos el 50% en peso de la partículas en la mezcla de partículas de diamante, de las cuales está hecho el material conductor, un diámetro de 80 μm o superior, siendo el tamaño mínimo de las partículas de diamante 6 μm , por medio de lo cual el material conductor tiene una difusividad térmica de al menos 2,1 cm^2/s y una conductividad térmica de al menos 400 W/mK.

2. Un material conductor de calor según la reivindicación 1, en el que el contenido de nitrógeno en la fracción de diamante con el mayor diámetro es 300 ppm o inferior y la conductividad térmica es al menos 430 W/mK.

3. Un material conductor de calor según la reivindicación 2, en el que el contenido de nitrógeno en la fracción de diamante con el mayor diámetro es 130 ppm o inferior y la conductividad térmica es al menos 490 W/mK.

4. Un material conductor de calor según la reivindicación 3, en el que el contenido de nitrógeno en la fracción de diamante con el mayor diámetro es 80 ppm o inferior y la conductividad térmica es al menos 550 W/mK.

5. Un material conductor de calor según la reivindicación 1, en el que la aleación de silicio incluye al menos un metal del grupo que está compuesto de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Al, Ge.

6. Un material conductor de calor según la reivindicación 5, en el que en el material está incluida una pequeña cantidad de un compuesto de metal-carbono que comprende al menos un metal del grupo que está compuesto de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Al, Ge.

7. Un material conductor de calor según la reivindicación 5, en el que el contenido de nitrógeno en la fracción de diamante con el mayor diámetro es 100 ppm o inferior y la conductividad térmica es al menos 500 W/mK.

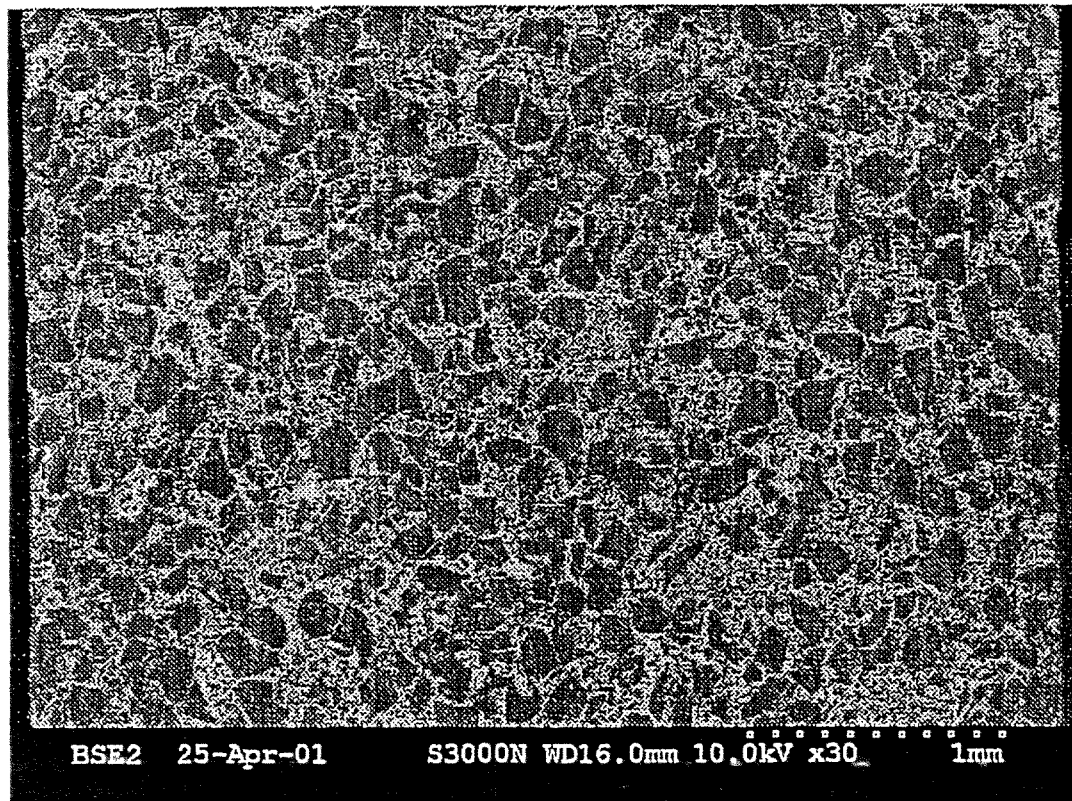


Figura 1

Una foto tomada en un SEM de una sección transversal del material.

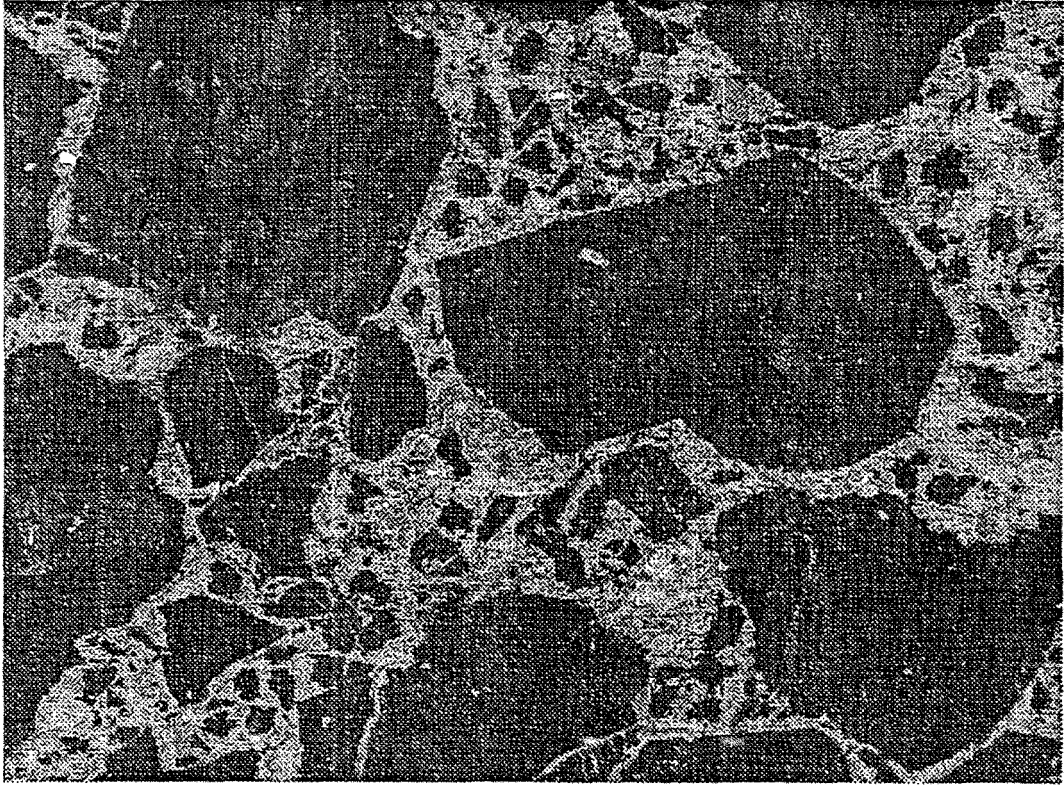


Figura 2

Una foto tomada en un SEM de una sección transversal del material.