



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106795596 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201580047186.9

(22)申请日 2015.09.01

(30)优先权数据

2014-178434 2014.09.02 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/074880 2015.09.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/035795 JA 2016.03.10

(71)申请人 联合材料公司

地址 日本东京

(72)发明人 森川达矢 角仓孝典 大泽谦介

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 王静 高钊

(51)Int.Cl.

G22C 26/00(2006.01)

B22F 3/10(2006.01)

B22F 3/24(2006.01)

G22C 1/05(2006.01)

G22C 1/10(2006.01)

G22C 5/06(2006.01)

G22C 5/08(2006.01)

G22C 32/00(2006.01)

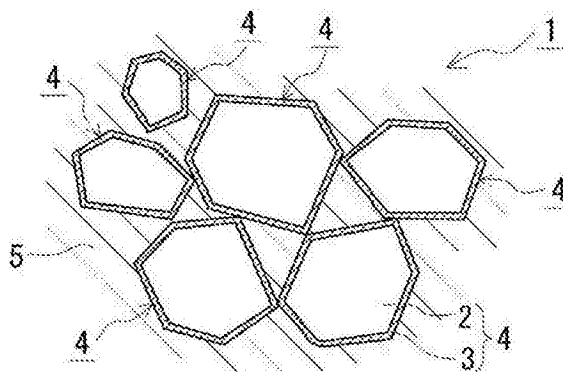
权利要求书1页 说明书39页 附图5页

(54)发明名称

金刚石复合材料和散热部件

(57)摘要

本发明提供了一种散热部件以及导热性优异的并且适合作为散热部件的材料的致密金刚石复合材料；并且提供了一种金刚石复合材料的制造方法，该方法能够以高生产率制造在金刚石和金属之间具有优异润湿性的致密金刚石复合材料。该金刚石复合材料具有：被覆金刚石颗粒，其具有金刚石颗粒和包含元素周期表中的第4族元素并覆盖金刚石颗粒的表面的碳化物层；以及将被覆金刚石颗粒结合在一起的银或银合金，所述复合材料的氧含量为0.1质量%以下。



1. 一种金刚石复合材料, 包含:
被覆金刚石颗粒, 其包括金刚石颗粒和覆盖所述金刚石颗粒的表面并且包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层; 以及
银或银合金, 其将所述被覆金刚石颗粒结合在一起,
所述金刚石复合材料的氧含量为0.1质量%以下。
2. 根据权利要求1所述的金刚石复合材料, 其相对密度为96.5%以上。
3. 根据权利要求1或2所述的金刚石复合材料, 其中所述金刚石颗粒的平均粒径为1 μm 以上300 μm 以下。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的金刚石复合材料, 其中所述金刚石颗粒的含量为30体积%以上90体积%以下。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的金刚石复合材料, 其在室温下的导热率为500W/m $\cdot$ K以上。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的金刚石复合材料, 其在30 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 下的平均热膨胀系数为 $3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上 $13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的金刚石复合材料, 其在-60 $^{\circ}\text{C}$ 至+250 $^{\circ}\text{C}$ 下的冷热循环耐久性为95%以上。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的金刚石复合材料, 其在加热至800 $^{\circ}\text{C}$ 后的导热率降低率小于5%。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的金刚石复合材料, 还包括覆盖所述金刚石复合材料的表面的至少一部分的金属层, 所述金属层的厚度为1 μm 以上300 μm 以下。
10. 一种散热部件, 其由根据权利要求1-9中任一项所述的金刚石复合材料构成。

金刚石复合材料和散热部件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种其中金刚石和金属被复合在一起的复合材料及其制造方法,以及一种由该复合材料构成的散热部件。特别地,本发明涉及一种导热性优异、适合作为用于散热部件的材料并且致密的金刚石复合材料,以及一种制造金刚石复合材料的方法,该方法可以有效地制造这样的金刚石复合材料,其中金刚石和金属之间的润湿性优异,并且该金刚石复合材料是致密材料。

背景技术

[0002] 正在逐渐开发半导体元件,以实现更高的集成度、更高的功率和更高的速度。因此,需要使半导体元件充分散热,以防止半导体元件达到运行上限温度。通常,使半导体元件散热利用自然对流和强制通风以及用于扩大散热表面的散热部件(称为散热片、散热器等)。

[0003] 作为要求呈现特别高的散热性的散热部件的材料,已经考虑了具有高导热率的金刚石和金属的复合材料。专利文献1公开了金刚石和Ag-Cu合金的复合材料。专利文献2公开了金刚石和铜的复合材料。

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利未审查公开No.2004-197153

[0007] 专利文献2:W02003/040420

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 通常,金刚石与金属的润湿性差。其结果是,当将金刚石和金属复合在一起时,金刚石和金属的界面的附近会产生孔隙,并引起复合材料的密度和导热率降低。因此,需要开发一种金刚石和金属的复合材料,其用作半导体元件等的散热部件的材料、具有极少的孔隙并且致密且导热性优异。

[0010] 专利文献1公开了一种这样的构成,其中使用Ti粉末作为原料,并且使金刚石本身和Ti反应以在金刚石颗粒的表面上形成Ti的碳化物,使Ti的碳化物和Ag-Cu合金润湿,从而使得金刚石颗粒和Ag-Cu合金通过Ti的碳化物彼此紧密地密着。然而,Ti或类似的元素周期表中的第4族元素通常容易与氧键合,并且氧化物膜可存在于Ti的粉末颗粒的表面上。该氧化物膜抑制金刚石和Ti的反应并且不能充分地提高润湿性,这可能引起由孔隙导致的复合材料的密度降低以及复合材料的导热率降低。可能残留在复合材料中的氧化物也可能会导致导热率降低。

[0011] 此外,在专利文献1中,使用银粉、银板等作为原料。银本身可能含有氧,因此,从银中释放的氧和元素周期表中的第4族元素(例如,Ti)结合在一起以形成氧化物,这可能会抑制金刚石和Ti的反应。

[0012] 此外,工业金刚石可能具有残留在金刚石粉末颗粒的表面的氧化物(例如,Cr、Fe等的氧化物),该氧化物产生于用于生产金刚石的试剂等。该氧化物还可以作为抑制金刚石和元素周期表中的第4族元素(如Ti)的反应的一个因素。

[0013] 参考文献2公开了一种这样的制造方法,其中将金刚石粉末和铜粉末的压坯填充到Mo制胶囊(capsule)中并在超高压下烧结,随后,研磨胶囊并因此去除该胶囊。该参考文献表明通过该制造方法,获得了致密的复合材料并且在铜中未形成氧化物。然而,该复合材料仅具有彼此接触而不是彼此接合的金刚石和铜,并且当将其用作散热部件时,其经历反复的冷热循环,可能在金刚石和铜的界面处产生间隙并损害热特性。此外,该制造方法需要能够产生和控制超高压力的设备,因此在复合材料的生产率方面较差。因此,需要一种这样的制造金刚石复合材料的方法,其为更方便的制造方法,并且还可以减少和除去可能引起导热性降低的氧化物。

[0014] 因此,本发明的一个目的是提供一种导热性优异且致密的金刚石复合材料和散热部件。此外,本发明的另一目的是提供一种制造金刚石复合材料的方法,该方法可以有效地制造金刚石和金属之间的润湿性优异的致密金刚石复合材料。

[0015] 解决问题的方案

[0016] 根据本发明的一种方式的金剛石复合材料包含:被覆金剛石颗粒,其包括金剛石颗粒、和覆盖所述金剛石颗粒的表面并且包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层;以及与所述被覆金剛石颗粒结合在一起的银或银合金,其中所述金剛石复合材料的氧含量为0.1质量%以下。

[0017] 作为上述金剛石复合材料的制造方法,(例如)可以列举以下制造方法。金剛石复合材料的制造方法包括以下准备步骤、填充步骤和浸渗步骤。

[0018] (准备步骤)准备以下原料的步骤:金剛石粉末;选自包含元素周期表中的第4族元素的硫化物、氮化物、氢化物和硼化物中的一种或多种第4族化合物的粉末;以及包括银或银合金的金属材料。

[0019] (填充步骤)将上述金剛石粉末、上述第4族化合物的粉末和上述金属材料填充到模具中的步骤。

[0020] (浸渗步骤)加热填充到模具中的物质,以将上述金剛石和上述熔融的银或银合金复合在一起的步骤。

[0021] 本发明的有益效果

[0022] 上述金剛石复合材料的导热性优异且是致密的。上述制造金剛石复合材料的方法在金剛石与金属之间的润湿性优异并且可以容易地制造致密的金剛石复合材料。

附图说明

[0023] 图1为根据实施方案的金剛石复合材料的示意性局部横截面。

[0024] 图2示出了利用电子探针显微分析仪(EPMA)观察的试验例1中制造的样品No.1-3的金剛石复合材料的横截面的图像,其中左上图像为背散射电子图像,左下图像为氧(O)映射图像,右上图像为碳(C)映射图像,以及右下图像为Ti映射图像。

[0025] 图3示出了利用EPMA在金剛石颗粒的附近观察的试验例1中制造的样品No.1-102的金剛石复合材料的截面的图像,其中左上图像为背散射电子图像,左下图像为O映射图

像,右上图像为C映射图像,以及右下图像为Ti映射图像。

[0026] 图4为用于说明工艺的图,其示出了根据实施方案的金刚石复合材料的制造方法的步骤的例子。

[0027] 图5示意性地示出了根据实施方案的金刚石复合材料制造方法的浸渗步骤中引起的现象。

[0028] 图6为用于说明工艺的图,其示出了根据实施方案的金刚石复合材料制造方法(在两侧形成金属层的方法)的步骤的例子。

具体实施方式

[0029] [本发明的实施方案的描述]

[0030] 首先,将列举和描述本发明的实施方案。

[0031] (1) 根据本发明的一种方式的金剛石复合材料包含:被覆金剛石颗粒,其包括金剛石颗粒、和覆盖上述金剛石颗粒的表面并且包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层;以及与所述被覆金剛石颗粒结合在一起的银或银合金,其中所述金剛石复合材料的氧含量为0.1质量%以下。本文所称的元素周期表是由新的IUPAC命名法表示的长元素周期表。

[0032] 对于以下几点,上述金刚石复合材料是致密的且导热性优异。

[0033] (致密)

[0034] • 上述金刚石复合材料的氧含量为0.1质量%以下,因此具有很少的氧。因此,可以说在包括金刚石颗粒和包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层的界面及其附近在内的整个复合材料中仅存在少量氧,优选不含氧,并且在金刚石颗粒的表面或上述碳化物层中基本上不存在氧化物。据信,上述金刚石复合材料在其制造过程中抑制了会导致密度降低的孔隙的形成,并且碳化物层容易地且可靠地在金刚石的表面上形成。其结果是,金刚石和包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层彼此紧密地密着。

[0035] • 由于在上述碳化物层中基本上不存在氧化物,所以可以说存在于金刚石颗粒周围的元素周期表中的第4族元素主要作为碳化物存在。此外,可以认为在银或银合金(以下也称为金属基质)中也基本上不存在氧化物。据认为,上述这种金刚石复合材料在其制造过程中能够使包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层与形成金属基质的熔融金属之间的润湿性充分增强、并且充分抑制了会导致密度降低的孔隙的形成。其结果是,包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层和金属基质彼此紧密地密着。

[0036] • 也充分减少了金属基质中的孔隙。

[0037] (导热性)

[0038] • 该金刚石复合材料包含作为主要成分的金刚石颗粒和银或银合金,其中该金刚石颗粒的导热率为 $1000\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上,并且该银或银合金的导热率趋向于高于铜或铜合金等的导热率。

[0039] • 如上所述,在包括金刚石颗粒附近在内的整个复合材料中仅存在少量氧,优选不含氧,即,存在少量的导热性差的氧化物,优选不存在这样的氧化物。

[0040] • 金刚石复合材料具有通过金属基质致密地结合的金剛石颗粒,并且能够令人满意地构建连接金剛石颗粒、碳化物和金属基质的热传导路径、由形成在金剛石颗粒的表面上且连续地连接在一起的碳化物形成的热传导路径等。

[0041] 此外,上述金刚石复合材料同时包含热膨胀系数为约 $2.3 \times 10^{-6}/K$ 以下的金刚石颗粒和热膨胀系数大于金刚石的金属基质,因此其热膨胀系数接近半导体元件、半导体装置的周边元件等的热膨胀系数(即,差异较小,因此一致性优异)。因此,可以将上述金刚石复合材料适当地用作半导体元件的散热部件的材料。

[0042] (2) 作为上述金刚石复合材料的例子,可以列举相对密度为96.5%以上的形式。

[0043] 上述形式是致密的且具有很少的孔隙,并且可以减少由孔隙引起的导热性降低,因此具有高的导热性。

[0044] (3) 作为上述金刚石复合材料的例子,可以列举上述金刚石颗粒的平均粒径在 $1\mu m$ 以上 $300\mu m$ 以下的形式。

[0045] 上述形式可以抑制由于金刚石颗粒过小而导致的导热性降低,因此可以抑制复合材料中金刚石粉末粒界过多,因此具有高导热性。并且上述形式可以抑制由于过大的金刚石颗粒导致的加工性(例如,研磨)的降低,并且有助于通过研磨等调节尺寸、形状等。

[0046] (4) 作为上述金刚石复合材料的例子,可以列举上述金刚石颗粒的含量为30体积%以上90体积%以下的形式。

[0047] 上述形式包括足够的金刚石颗粒,因此导热性优异。上述形式还可以抑制由于过多的金刚石颗粒引起的浸渗不良(产生未浸渗部分),因此生产率优异。

[0048] (5) 作为上述金刚石复合材料的例子,可以列举在室温下的导热率为 $500W/m \cdot K$ 以上的形式。作为室温,可以列举在大气压下为约 $20^{\circ}C$ 以上约 $27^{\circ}C$ 以下。

[0049] 上述形式具有极高的导热率,并且可以适当地用作需要呈现高散热性的半导体元件的散热部件的材料。

[0050] (6) 作为上述金刚石复合材料的例子,可以列举在 $30^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 下的平均热膨胀系数为 $3 \times 10^{-6}/K$ 以上 $13 \times 10^{-6}/K$ 以下的形式。

[0051] 上述形式与半导体元件的热膨胀系数(例如,GaN:约 $5.5 \times 10^{-6}/K$ 等)、周边元件(例如,包装)的热膨胀系数等的一致性极好,并且可以适当地用作半导体元件的散热部件的材料。

[0052] (7) 作为上述金刚石复合材料的例子,可以列举在 $-60^{\circ}C$ 至 $+250^{\circ}C$ 下的冷热循环耐久性为95%以上的形式。将冷热循环耐久性设定为(冷热循环后的导热率/冷热循环前的导热率) $\times 100$ 。

[0053] 当如上所述的氧含量低且具有高导热率的致密金刚石复合材料经历 $-60^{\circ}C$ 至 $+250^{\circ}C$ 的冷热循环时,其导热率的降低较小,由此可以保持高导热率。因此,上述形式可以适当地用作在使用中经受冷热循环的半导体元件的散热部件的材料。

[0054] (8) 作为上述金刚石复合材料的例子,可以列举在加热至 $800^{\circ}C$ 后的导热率降低率小于5%的形式。将降低率设定为 $\{[(\text{加热前导热率}) - (\text{加热后导热率})] / (\text{加热前导热率})\} \times 100$ 。

[0055] 当将氧含量低且具有高导热率的致密金刚石复合材料(即处于上述形式的金刚石复合材料)加热到诸如 $800^{\circ}C$ 的高温时,其仍然可以保持高导热性,并且耐热性优异。上述这样的形式(例如)可以适当地用于半导体元件的散热部件的材料,可以使用高熔点的接合材料(如,银钎焊材料,熔点约 $780^{\circ}C$)将由陶瓷等构成的绝缘材料等接合至半导体元件。

[0056] (9) 作为上述金刚石复合材料的例子,可以列举还包括覆盖所述金刚石复合材料

的表面的至少一部分的金属层的形式,其中所述金属层的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0057] 上述包括金属层的形式容易变得平滑并且表面质量优异。此外,当将该形式用于半导体元件的散热部件时,可以将金属层用作焊料(钎焊材料等)的基底材料,以将半导体元件和散热部件牢固地接合在一起。

[0058] (10)根据本发明的一种方式的散热部件由项目(1)至(9)中任一项所述的金刚石复合材料构成。

[0059] 由致密且导热性优异的上述金刚石复合材料构成的上述散热部件是致密的并且导热性优异。由于上述金刚石复合材料与半导体元件的热膨胀系数具有优异的一致性,因此上述散热部件可以适当地用作半导体元件的散热部件。

[0060] 作为制造上述金刚石复合材料的方法,(例如)可以列举以下的制造方法。

[0061] (m1)金刚石复合材料的制造方法包括如下的准备步骤、填充步骤和浸渗步骤:

[0062] (准备步骤)准备以下原料的步骤:金刚石粉末;选自包含元素周期表中的第4族元素的硫化物、氮化物、氢化物和硼化物中的一种或多种第4族化合物的粉末;以及包括银或银合金的金属材料。

[0063] (填充步骤)将上述金刚石粉末、上述第4族化合物的粉末和上述金属材料填充到模具中的步骤。

[0064] (浸渗步骤)加热填充到模具中的物质,以将上述金刚石和上述熔融的银或银合金复合在一起的步骤。

[0065] 所述制造金刚石复合材料的方法并未如专利文献1所述的那样正好使用元素周期表中的第4族元素作为原料;相反,该方法使用包含元素周期表中的第4族元素和特定元素(更具体而言,硫、氮、氢和硼中的至少一种元素)的第4族化合物的粉末作为原料。第4族化合物的粉末可以在作为原料的阶段、准备步骤和填充步骤等中抑制元素周期表中的第4族元素的氧化。氧化的抑制有助于元素周期表中的第4族元素的周围环境处于几乎没有氧的状态,并且在浸渗步骤中,还可以另外通过包围在上述4族化合物的化学分解中所产生的元素周期表中的第4族元素的氧从而抑制氧化。

[0066] 此外,上述特定元素包括呈现还原作用的元素。

[0067] 这里所指的还原作用是指这样的作用:在浸渗步骤的升温过程中,能够减少可能包含在原料(例如,工业金刚石和银或银合金)中的氧和氧化物、可能通过化学分解等所产生的位于元素周期表中的第4族元素周围的氧和氧化物等等,因此,将它们作为气体(例如水蒸气)除去。

[0068] 上述特定元素具有的氧化抑制效果和还原作用可以在制造过程中有效地抑制上述元素周期表中的第4族元素的氧化,当然也能够抑制金刚石和银等的氧化。

[0069] 因此,元素周期表中的第4族元素和金刚石可以令人满意地发生反应,并且能够可靠且充分地(既不会过度也不会不充分)形成能够提高金刚石和熔融金属之间的润湿性的碳化物。特别地,通过使用第4族化合物的粉末作为碳化物形成元素(元素周期表中的第4族元素)的来源,则元素周期表中的第4族元素的供给量变化较小或者无变化,由此可以稳定地供应第4族元素,并且碳化物层的厚度几乎不发生变化。即,碳化物层容易以均匀的厚度均匀地形成在金刚石颗粒的表面上,其中在该碳化物层中,金刚石颗粒的构成成分(即碳)和元素周期表中的第4族元素结合在一起。因此,根据金刚石复合材料的制造方法,可以制

造具有低氧含量并且导热性优异的致密复合材料(代表性地,根据实施方案的金刚石复合材料)。

[0070] (m2) 作为金刚石复合材料的制造方法的例子,在上述填充步骤中,可以列举这样的形式,其中将含有上述金刚石粉末和上述第4族化合物的粉末的混合物粉末以及上述金属材料以层的形式填充到模具中,以使填充物呈层叠的层的形式。

[0071] 上述形式使得填充到模具中的物质是混合物粉末和金属材料的块体(或层),并且确保有助于第4族化合物存在于金刚石周围。因此,上述形式进一步确保元素周期表中的第4族元素和金刚石更容易彼此反应,从而形成碳化物,并且容易抑制基本上未与金刚石反应的元素周期表中的第4族元素的残留,并抑制该元素作为氧化物而存在。此外,(例如)当提供混合物粉末的层和设置在其上的金属材料的层以形成层叠体时,金属材料共同存在于金属材料的层中,因此,也共同提供了熔融金属,从而呈现较大的自重,并且借助于其自重,可以自动且容易地移动到混合物粉末层侧,从而令人满意地渗入其中。此外,熔融金属容易均匀地浸渗到混合物粉末层侧,并且据信:与在每个位置分散并如此产生少量熔融金属的情况相比,容易获得金属基质均匀存在的金刚石复合材料。另外,当以金属粉末的形式使用金属材料并与金刚石粉末混合时,金属粉末的比重大于金刚石的比重,可以说金属粉末不容易与金刚石粉末均匀混合。相反,上述形式仅需要将金刚石粉末与上述第4族化合物的粉末(其与金刚石的比重差异相对较小)混合,因此混合中的操作性优异。因此,根据上述形式,可以更有效地制造致密且具有高导热性的金刚石复合材料。

[0072] (m3) 作为金刚石复合材料的制造方法的例子,可以列举这样的形式,其中在针对项目(m2)的形式描述的填充物形成为层叠体的方式的情况下,在上述填充步骤中,将上述金属材料、上述混合物粉末和上述金属材料依次堆叠,以形成具有由金属构成的相对侧的堆叠体。

[0073] 上述形式可以制造被覆复合材料,其中金刚石复合材料的相对侧均具有位于其上的金属层,该金属层由与金属基质的组成相同的金属构成。特别地,上述形式也可以与浸渗同时形成金属层,并且与在诸如接合金属箔等的单独步骤中形成金属层的情况相比,上述形式能够进行更少的步骤,并且可以有效地制造被覆复合材料。所得的被覆复合材料具有金属基质和金属层直接相邻的结构,因此具有大的接合强度且防止金属层容易剥离,并且还具有优异的导热性。除此之外,该形式可以提供上述项目(m2)中所述的各种效果。

[0074] (m4) 作为金刚石复合材料的制造方法的例子,可以列举这样的形式,其中上述金属材料是金属粉末,并且上述金属粉末的层包含含有元素周期表中的第4族元素的第4族化合物的粉末和元素周期表中的第4族元素的粉末中的至少一种。

[0075] 在上述形式中,金属材料层是包含金属粉末和另外的第4族化合物的粉末和/或元素周期表中的第4族元素的粉末的层,在浸渗步骤中,当温度升高时,当包含在金属粉末层中的第4族化合物发生化学分解时所产生的元素周期表中的第4族元素、以及/或者包含在金属粉末的层中的元素周期表中的第4族元素首先被引入金属粉末熔融而产生的熔融金属中,随后与金刚石反应而形成碳化物。一旦金刚石的反应开始,随后,这种反应容易且连续地发生。即,上述形式提供了这样的状态:其中元素周期表的第4族元素易于进入渗入金刚石的熔融金属中,因此可以认为促进了金刚石与元素周期表中的第4族元素的反应,并且可以更加令人满意地生成碳化物。因此,根据上述形式,可以制造更致密且具有更高导热性的

金刚石复合材料。

[0076] [本发明的实施方案的详细描述]

[0077] 下文中,参照图1,将对根据本发明实施方案的金刚石复合材料和散热部件进行具体描述,并且参照图4至图6,将对金刚石复合材料的制造方法进行具体描述,该方法可以制造本实施方案的金刚石复合材料。

[0078] • 金刚石复合材料

[0079] 如图1所示,根据实施方案的金刚石复合材料1包括:多个被覆金刚石颗粒4,其包括金刚石颗粒2和覆盖金刚石颗粒2的表面并且包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层3;以及将被覆金刚石颗粒4结合在一起的金属基质5。多个被覆金刚石颗粒4形成的间隙中填充有金属基质5,因此金刚石颗粒2由集合状态下的金属基质5保持。复合材料1是具有非常少的孔隙并且填充有无间隙的金属基质5的致密成形体(参见通过图2所示的EPMA的背散射电子图像)。本实施方案的复合材料1的特征在于,其整体具有低氧含量。以下,对复合材料的各个构成要素进行具体描述。

[0080] • • 被覆金刚石颗粒

[0081] • • • 金刚石

[0082] 金刚石复合材料1包含作为一种主要构成成分的多个金刚石颗粒2。具有较大含量的金刚石颗粒2的复合材料1具有优异的导热性,因此是优选的。例如,复合材料1可以具有满足 $500\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上的导热率。相反,不具有过高的上述金刚石颗粒含量,而是包含一定程度的金属基质5,则可以防止复合材料1具有过小的热膨胀系数。例如,复合材料1可以具有约 $4\times 10^{-6}/\text{K}$ 以上约 $9.5\times 10^{-6}/\text{K}$ 以下的热膨胀系数,其接近半导体元件或其外周元件的热膨胀系数。此外,当上述含量不过大时,可以制造这样的复合材料,使得熔融金属可以充分浸渗到形成于金刚石颗粒之间的间隙中。其结果是,可以借助于碳化物层3从而令人满意地进行致密化和复合,以使复合材料1更致密。当考虑导热性、与半导体元件等的热膨胀系数的一致性、致密化等时,复合材料1中的金刚石颗粒2的含量优选为30体积%以上90体积%以下,更优选为45体积%以上85体积%以下,50体积%以上80体积%以下。后面将描述复合材料1中的金刚石颗粒2的含量的测定方法。

[0083] 包含具有较大粒径的金刚石颗粒2的金刚石复合材料1在其中具有较少的金刚石粉末粒界,因此具有优异的导热性,这是优选的。例如,复合材料1可以具有满足 $500\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上的导热率。相反,当上述粒径不过大时,金刚石复合材料在可加工性(例如,研磨)方面是优异的,因此能够调节以满足规定的尺寸公差。此外,当上述粒径不过大时,复合材料1可以较薄。当考虑导热性、可加工性、厚度的减小等时,复合材料1中的金刚石颗粒2的平均粒径优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、 $20\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下。金刚石粉末还可以是细金刚石粉末和粗金刚石粉末的混合物。包含细金刚石粉末和粗金刚石粉末的混合物的复合材料1更为致密并且具有更高的相对密度。后面将描述复合材料1中的金刚石颗粒2的平均粒径的测定方法。

[0084] • • • 碳化物层

[0085] 金刚石复合材料1中的各金刚石颗粒2的表面被包含元素周期表中的第4族元素的碳化物覆盖,并且各被覆金刚石颗粒4包括由上述碳化物形成的碳化物层3。该碳化物层3紧密地密着到金刚石颗粒2和金属基质5上(参见图2所示的通过EPMA获得的背散射电子图

像)。如上所述,复合材料1具有非常低的氧含量,并且其中基本上不存在氧化物,使得据认为在其制造过程中,碳化物层3易于牢固地形成于金刚石的表面上,并且碳化物层3与熔融金属(熔融金属主要作为复合材料1中的金属基质5)的润湿性优异,由此实现了紧密的密着。包括这种碳化物层3的复合材料1具有三种要素,即金刚石颗粒2、碳化物层3和金属基质5,这三者紧密密着而没有间隙,因此是致密的。

[0086] 可以以不损害本发明的主旨的各种方法来形成碳化物层3。从进一步提高与金刚石颗粒2的紧密密着性的观点出发,优选的是,碳化物层3由这样的碳化物构成,该碳化物是通过将金刚石颗粒2的更靠近其表面的区域中的构成元素(即,碳)和元素周期表中的第4族元素结合在一起而形成的。在这种情况下,碳化物层3具有金刚石颗粒2本身的成分作为其构成元素,因此能够极好地密着在金刚石颗粒2上,从而使复合材料1更致密。

[0087] 碳化物层3的主要构成成分是碳,优选为来自金刚石颗粒2的碳,以及元素周期表中的第4族元素。作为包含在碳化物层3中的元素周期表中的第4族元素,可以举出选自钛(Ti)、锆(Zr)和铪(Hf)中的至少一种。所形成的碳化物层3可以仅包含所列举元素中的一种元素,或者包含其中的两种或更多种元素。

[0088] 当碳化物层3过厚时,会过度地形成碳化物,这容易导致导热性降低,因此,当考虑到导热性时,碳化物层优选在某种程度上是薄的。具体而言,碳化物层3的平均厚度优选为5 μm 以下,3 μm 以下,以及小于3 μm ,更优选为1 μm 以下,也可以为纳米级。当碳化物层3是在制造金刚石复合材料1时产生的反应产物时,代表性地,可以通过调节原料的添加量、其尺寸等来调节碳化物层3的厚度。

[0089] 优选地,金刚石复合材料1中的全部金刚石颗粒2均为被覆金刚石颗粒4。当各被覆金刚石颗粒4中的金刚石颗粒2的90面积%以上的表面积被上述金刚石覆盖时,复合材料1是致密化的,这是优选的。当金刚石颗粒2的接近其表面的区域基本上完全以碳化物存在时,则复合材料1进一步致密化,这是优选的。注意的是,尽管允许在金刚石的表面包括不存在包含元素周期表中的第4族元素的碳化物的部分,但是该部分越小,则越优选。

[0090] 金刚石复合材料1可以具有这样的部分,其中包含在被覆金刚石颗粒4中的碳化物层3的至少一部分与包含在与其紧邻的被覆金刚石颗粒4中的碳化物层3的至少一部分联结并因此一体化(在下文中,该部分也可以被称为联结部)。具有由碳化物构成的联结部的形式和不具有联结部的形式(具有单独分散的被覆金刚石颗粒的形式)都是致密的并且具有优异的热特性。

[0091] • • 金属基质

[0092] 金刚石复合材料1包括作为一个主要构成要素的金属基质5。使金属基质5的构成为银(所谓的纯银)或银合金。由银构成的金属基质5能够实现高达427W/m $\cdot$ K的导热率,并且复合材料1的导热性优异。银合金是含有大于50质量%的Ag、以及添加剂元素(余量由不可避免的杂质构成)的合金。特别地,含有大于70质量%的Ag、以及添加剂元素(余量由不可避免的杂质构成)的合金趋向于在保持高导热性的同时具有低液相点温度,并且生产率优异,这是因为当在低浸渗温度下制造复合材料时,其能够进行令人满意的复合化。作为银合金的添加剂元素,可以列举Cu等。作为添加剂元素的总含量,可以列举约30质量%以下。

[0093] • • 氧浓度

[0094] 金刚石复合材料1的特征在于其整体上几乎没有氧。具体而言,复合材料1的氧含量为0.1质量%以下。当复合材料1的氧含量整体为0.1质量%以下时,金刚石颗粒2的靠近其表面的部分的附近存在足够少量的氧化物、足够少的孔隙等,优选基本上没有氧化物或孔隙。因此,复合材料1可以抑制由于在其他情况中夹杂的氧化物等导致的金刚石颗粒2和金属基质5之间的导热性降低,因此导热性优异。此外,当氧化物的存在量极少时,可以认为元素周期表中的第4族元素作为碳化物而不是氧化物而存在,并且可以经由碳化物层3而使复合材料1致密化。上述氧含量越小越好,优选为0.095质量%以下、0.090质量%以下以及0.080质量%以下。

[0095] 金刚石复合材料1中的金刚石颗粒2的表面优选除了存在金属基质5之外,仅存在碳化物层3。即,优选地,当在金刚石颗粒2的接近其表面的部分附近进行元素分析时,主要存在碳和元素周期表中的第4族元素,并且几乎没有其他元素,特别是几乎没有氧。当在金刚石颗粒2的接近其表面的部分附近存在氧时,据认为该氧(例如)作为元素周期表中的第4族元素的氧化物等存在。这种氧化物具有低导热性,并且还与熔融金属的润湿性差,如果其存在于金刚石颗粒2的接近其表面的部分附近,则复合材料的导热性和致密性可能较差。实施方案的复合材料1具有低的总氧浓度,因此在金刚石颗粒2的接近其表面的部分附近具有足够低的氧浓度。实施方案的复合材料1的实例是这样的复合材料,其中当提取金刚石颗粒2和碳化物层3的边界,并且从该边界起朝向外周侧(或朝向金属基质5)提取厚度为5 μ m的环状区域并设定为外周区域时,则该外周区域的氧含量满足0.1质量%以下。可以通过利用稍后描述的EPMA元素映射而容易地使上述边界可视化。此外,当使用EPMA元素映射时,可以容易地确认本实施方案的复合材料1在金刚石颗粒2和碳化物层3的边界附近具有相当少的氧,优选基本上没有氧。

[0096] 据认为:可以包含在金刚石复合材料1中的氧的来源为原料的金刚石粉末20(参见图4),银、银合金等的金属材料(图4中的金属粉末50),制造过程中的气氛等。因此,氧可以包含在复合材料1的任何部分中。据认为:在复合材料1中,将整体的氧浓度设定为特定范围,并且当整体的氧较少时,金刚石和与金刚石相邻的物质的边界附近,即易于引起导热性降低的部分也具有相当少的氧。通过使用后述的金刚石复合材料的制造方法,可以制造能够使氧在制造过程中被令人满意地减少/除去的复合材料1,从而该复合材料1在包括金刚石颗粒2附近在内的整体中均具有低氧浓度。

[0097] • • 金属层

[0098] 如图6所示(注意的是,图6的被覆复合材料1B是一个实例),金刚石复合材料1的实例可以是包括金属层6的形式,该金属层6覆盖复合材料1的表面的至少一部分。当使用焊料(钎焊材料等)将复合材料1和半导体元件等接合时,通过使用包括金属层6的被覆复合材料1B,能够使金属层6和金属(例如,焊料和钎焊材料)充分润湿,并且将被覆复合材料1B等和半导体元件等牢固地接合在一起,这是优选的。

[0099] 金属层6可以由能够承受焊料、钎焊材料等的使用温度的金属构成,因此没有特别的限制。例如,金属层6可以呈现以下任何形式:具有与金属基质5的成分相同的任何成分的形式;主要成分与金属基质5的成分相同的形式(例如,金属基质5和金属层6都是银合金但添加剂元素不同的形式,金属基质5为银、金属层6为银合金的形式等等);以及金属基质5和金属层6具有完全不同的成分的形式。当金属层6与构成金属基质5的金属不同时,可以列举

铜、金、铝、镍、锌、锡、各元素的合金等作为具体金属。金属层6可以是单层结构以及多层结构。可以通过以下将描述的任何方法来形成金属层6。

[0100] 为了抑制被覆复合材料整体导热性的降低,优选的是,金属层6更薄。具体而言,对于金属层6的厚度(在为多层结构的情况下,则为总厚度),可以列举300 μm 以下、200 μm 以下以及100 μm 以下。相反,为了将其用作用于接合的基底材料,如上所述,作为金属层6的厚度,可以列举0.5 μm 以上、5 μm 以上以及20 μm 以上。对于金刚石复合材料1的一些应用等,可以将金属层6省去,或者其可以具有小于0.5 μm 的厚度。

[0101] • • 特性

[0102] • • • 热特性

[0103] 本实施方案的金刚石复合材料1、被覆复合材料1B等的导热性优异。例如,上述复合材料1在室温下的导热率为500W/m $\cdot$ K以上(在为被覆复合材料的情况下,则为包括金属层6的状态下的导热率)。导热率越高,复合材料1的导热性越优异,因此越优选作为散热部件的材料,因此,更优选为520W/m $\cdot$ K以上、550W/m $\cdot$ K以上以及600W/m $\cdot$ K以上。

[0104] 实施方案的金刚石复合材料1、被覆复合材料1B等具有热膨胀系数小的金刚石颗粒2、和热膨胀系数比作为主体的金刚石的热膨胀系数足够大的金属基质5,因此其热膨胀系数为在这两个热膨胀系数之间的值。例如,如上所述的复合材料1在30 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 下的平均热膨胀系数为 $3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上 $13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下(在为被覆复合材料的情况下,则为包括金属层6的状态下的热膨胀系数)。虽然热膨胀系数也取决于金刚石颗粒2的含量、金属基质5的成分等,但是复合材料可以使得上述热膨胀系数满足 $4 \times 10^{-6}/\text{K}$ 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。

[0105] 对于在室温下的导热率满足500W/m $\cdot$ K以上、并且在30 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 下的平均热膨胀系数满足 $3 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上 $13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下的金刚石复合材料1、被覆复合材料1B等,其导热性优异且与半导体元件或其周边元件的热膨胀系数的一致性也优异,并且可以适当地用作半导体元件的散热部件。

[0106] 实施方案的金刚石复合材料1、被覆复合材料1B等的导热性优异,此外,即使当它们经历冷热循环或被加热至高温时,它们的导热性的降低也很小,并且因此可以保持高的导热率(在为被覆复合材料的情况下,则为包括金属层6的状态下的导热率)。

[0107] 作为一个实例,可以列举在-60 $^{\circ}\text{C}$ 至+250 $^{\circ}\text{C}$ 下具有95%以上的冷热循环耐久性的复合材料1。当这种复合材料1经受冷热循环时,其导热率的降低率为5%以下,并且可以适当地用作在使用中经历冷热循环的半导体元件的散热部件的材料。

[0108] 或者作为一个实例,可以列举在加热至800 $^{\circ}\text{C}$ 后的导热率降低率小于5%的复合材料1等。注意的是,当将复合材料1等应用于半导体元件的散热部件时,散热部件和由陶瓷等构成的绝缘材料等可以接合在一起。在该接合中,可以使用高熔点的接合材料(例如,银钎焊材料)。在这种情况下,散热部件将被接合材料加热,并且期望散热部件在该加热时的导热率降低较小。如上所述,当将具有小于5%的导热率降低率的复合材料1暴露于高温时,其导热率几乎不降低,并且可以认为其具有优异的耐热性。可以将该复合材料1等适当地用于半导体元件的散热部件,其中可以将银焊料或类似的接合材料应用于该半导体元件。

[0109] • • • 相对密度

[0110] 本实施方案的金刚石复合材料1、被覆复合材料1B中的复合材料1的区域等具有很

少的孔隙且是致密的,并且具有高的相对密度。被覆复合材料1B的金属层6基本上没有孔隙,因而是致密的,因此,即使在包括金属层6的状态下,被覆复合材料1B也具有高的相对密度。例如,如上所述的复合材料1等的相对密度为96.5%以上。复合材料的相对密度越高,越为致密,并且其越不易于因孔隙的产生而导致导热性降低,因此具有高导热性,因此,相对密度优选为96.7%以上、97.0%以上以及97.5%以上。

[0111] • • 形状和尺寸

[0112] 作为实施方案的金刚石复合材料1、被覆复合材料1B等的代表性形状,可以列举平板。根据复合材料1等的制造时所使用的模具的形状、切削等,复合材料1等可以根据需要形成平坦的平面形状、三维形状等。可以适当地选择复合材料1等的尺寸(厚度、宽度、长度等)。较小的厚度(例如,5mm以下、3mm以下,此外,2.5mm以下)使得复合材料1等重量轻且薄。

[0113] • 散热部件

[0114] 根据实施方案的散热部件由实施方案的金刚石复合材料1、被覆复合材料1B等构成,以基本上保持复合材料1等的组成、结构、特性等。因此,本实施方案的散热部件具有低的氧含量(参见上述“氧浓度”部分),是致密的(参见上述“相对密度”部分),并且导热性优异(参见“热特性”部分),从而可以适合用作半导体元件的散热部件。

[0115] • 金刚石复合材料的制造方法

[0116] 例如,可以通过以下的金刚石复合材料的制造方法来制造根据实施方案的金刚石复合材料1、被覆复合材料1B等。该制造方法概述如下:如图4和6所示,准备包含金刚石粉末20和最终会形成金属基质5(参见图1)的金属材料(在图4和图6中为金属粉末50)的原料(即,准备步骤),并将其引入到模具100的容器110内(即,填充步骤),加热引入物以熔融金属材料,从而使熔融金属52渗入到金刚石粉末20中(即,浸渗步骤)。此外,在该制造方法中,作为原料,使用包含元素周期表中的第4族元素和特定元素的第4族化合物的粉末30,以有效地抑制氧化,直到元素周期表中的第4族元素形成碳化物,并且在浸渗步骤中,在升温的同时,第4族化合物发生化学分解,并且通过该化学分解生成的元素周期表中的第4族以外的特定元素显示出还原作用等,从而减少/除去可能存在于金刚石的周围的氧,同时通过化学分解产生的元素周期表中的第4族元素和金刚石彼此反应以形成碳化物。以下,对各步骤进行说明。

[0117] • 准备步骤

[0118] 在该步骤中,准备金刚石粉末20、包含元素周期表中的第4族元素的第4族化合物的粉末30、包括银或银合金的金属材料作为原料。

[0119] • • 金刚石粉末

[0120] 金刚石粉末20的尺寸(平均粒径)和含量(在原料中所占的体积比)经过选择,使得最终制造的金刚石复合材料1A中的金刚石颗粒的尺寸(平均粒径)和含量(在复合材料1A中所占的体积比)具有期望值(参见上述“金刚石”部分)。在该金刚石复合材料的制造方法中,在碳化物层3的形成中,利用了构成金刚石粉末20的各粉末颗粒的更靠近颗粒表面的区域(参见图1),因此,严格地说,作为原料的阶段中的金刚石的尺寸和含量与复合材料1A中的金刚石的尺寸和含量不同。然而,如上所述,碳化物层3是非常薄的,所以可以说复合材料1A中的金刚石的尺寸、含量、形状等基本上保持了作为原料的阶段中的尺寸、含量、形状等。如上所述,原料的金刚石粉末的平均粒径优选在1 μ m以上300 μ m以下,此外为1 μ m以上100 μ m以

下、20 μm 以上60 μm 以下。当金刚石粉末是细粉末和粗粉末的混合物时,粗颗粒的平均粒径优选为细颗粒的平均粒径的两倍以上、进一步为三倍以上、四倍以上,并且当考虑到导热性、加工性等时,优选为300 μm 以下、进一步优选为100 μm 以下、60 μm 以下。细颗粒的平均粒径仅需要小于粗颗粒的平均粒径即可,然而,当考虑到致密化等时,优选为1 μm 以上,进一步优选为5 μm 以上、以及10 μm 以上。

[0121] 原料金刚石粉末20的纯度越高(例如,天然金刚石),则其导热性越优异,这是优选的。相比之下,工业金刚石相对便宜并且容易获得,不过其纯度低。这种金刚石复合材料的制造方法甚至可以使用工业金刚石作为原料。这是因为,当用作原料的4族化合物的粉末30在制造过程中作为还原剂时,能够减少/去除可能作为杂质而附着于金刚石粉末颗粒的表面的氧化物。

[0122] • • 金属材料

[0123] 金属材料具有经过选择的构成成分,以使得最终制造的金刚石复合材料1A中的金属基质5具有所期望的组成(参见上述“金属基质”部分)。

[0124] 金属材料可以是各种形式,例如可以列举金属粉末50。当在浸渗步骤中将金属粉末50加热时,其具有容易熔融的单独的粉末颗粒,因此容易提供熔融金属52。此外,金属粉末50可以容易地与金刚石粉末20、第4族化合物的粉末30、后面描述的元素周期表中的第4族元素的粉末等混合,并可以将这些粉末的混合物引入到模具100中。可以适当地选择金属粉末50的尺寸(平均粒径),例如可以列举为约1 μm 以上约150 μm 以下。在该范围内,认为金属粉末50不会过小,从而容易处理,并且不会过大,从而容易熔融。

[0125] 作为另一种金属材料,可以使用板材、块体等。在这种情况下,推荐适当地选择其大小和形状以使得其能够被填充到模具100中。根据尺寸,板材和块体容易容纳在模具100中并且可操作性优异。

[0126] 选择金属材料的含量(或体积比),使得最终制造的金刚石复合材料1A中的金属基质5的含量(或体积比)具有所期望的值。

[0127] • • 第4族化合物的粉末

[0128] 含有元素周期表中第4族元素的第4族化合物的粉末具经过选择的构成成分,使得最终制造的金刚石复合材料1A具有这样的碳化物层3,该碳化物层3中包含所需的元素周期表中的第4族元素(参见“碳化物层”部分)。更具体而言,第4族化合物的粉末30包含一种这样的化合物,该化合物选自包含选自Ti、Zr和Hf中的一种以上的元素的硫化物、氮化物、氢化物和硼化物中。粉末30可以是仅包含一种所列举的化合物的形式,或者是包含多种所列举的化合物的形式。在后一种情况下,例如,可以制造如下复合材料:包含含有TiC的被覆金刚石颗粒以及含有ZrC的被覆金刚石颗粒的复合材料;含有被复合碳化物层覆盖的被覆金刚石颗粒的复合材料,其中该复合碳化物层包含Ti和Zr;等等。在氢化物中,TiH₂相对容易获得,并且也容易储存,因此可处理性优异且容易使用。

[0129] 在第4族化合物中,存在于最终产品或金刚石复合材料1A中的成分基本上仅是元素周期表中的第4族元素,并且该元素主要形成碳化物且作为碳化物层3而存在(参见图1)。因此,碳化物层3的厚度随着第4族化合物的粉末30的添加量而变化。如上所述,当碳化物层3过厚时,碳化物过度形成,这导致导热性降低,因此,当考虑导热性时,优选的是,碳化物层3不具有过大的厚度。推荐调节第4族化合物的粉末30的含量(或体积比),以使碳化物层3的

厚度具有所期望的值。

[0130] 虽然第4族化合物的粉末30包含相对易于被氧化的元素周期表中的第4族元素,但是它不同于元素周期表中的第4族元素的单质,即,直到其在后述的浸渗工序中被加热,元素周期表中的第4族元素与硫(S)、氮(N)、氢(H)或硼(B)结合。因此,在该金刚石复合材料的制造方法中,在复合材料的制造过程中,元素周期表中的第4族元素不容易被氧化,并且可以令人满意地进行元素周期表中的第4族元素与碳(在此,特别是金刚石的更接近表面的区域)的反应。此外,可以将与元素周期表中的第4族元素结合的各上述元素作为气体(例如水、一氧化氮、二氧化硫等)而除去。当各上述元素与存在于金刚石周围的氧、氧化物的氧原子等结合(或将其还原)时,可以更有效地进行氧的还原和除去。

[0131] • 填充步骤

[0132] 在该步骤中,将金刚石粉末20、第4族化合物的粉末30和金属材料引入到模具100的容器110中。作为填充形式,例如可以列举这如下的形式:将三种材料引入到层中,由此将引入物以三层结构的层叠体的形式提供;当三种材料都是粉末时,将它们混合在一起并如此以所有粉末的混合物的形式引入;将这三种材料中的两种材料的混合物粉末以及剩余的一种材料(其可以不是粉末)以层的形式引入,由此将引入物以两层结构的层叠体的形式提供;等等。

[0133] 在具有两层结构的层堆叠体的情况下,例如,将包含金刚石粉末20和第4族化合物的粉末30的混合物粉末23、以及金属材料以层的形式设置在模具100的容器110中,以形成层叠体235。在这种情况下,由于如下原因(i)、(ii)、(iii)等,预期能够容易地制造致密且导热性高的金刚石复合材料1A,其中所述原因为:(i)第4族化合物可以更可靠地存在于金刚石周围,(ii)易于从金属材料层中产生熔融金属,并且具有相对大的自重的熔融金属容易向混合物粉末23的层浸渗,(iii)熔融金属容易均匀地浸渗。除此之外,容易将金刚石粉末20和第4族化合物的粉末30混合在一起,并且可以令人满意地制备混合物粉末23。

[0134] 可以通过使用可以用于混合非金属无机材料的粉末(在此,为金刚石粉末20和第4族化合物的粉末30)的混合器适当地制备混合物粉末23。例如,可以使用已知的装置,例如,Henschel混合器和真空混合器。可以采用使用液体粘合剂的湿式混合和不使用粘合剂的干式混合中的任意一者,其中液体粘合剂以聚乙烯醇或类似的有机物质、水、醇等为代表。在湿式混合中,在混合后或在将混合物粉末23引入到模具100之后,可以进行去除粘合剂的干燥步骤,然而,可以通过在浸渗步骤中的加热来除去粘合剂。除此之外,当在湿式混合中使用水、醇等时,随后在混合中适当进行加热、真空干燥等以逐渐除去水、醇等,如此会抑制因比重等的不同而引起的金刚石和第4族化合物等的分离,从而促进均匀混合。

[0135] 通过将如此制备的混合物粉末23引入到容器110中,并在其上引入诸如金属粉末50之类的金属材料,可以形成两层结构的层叠体235。当将大比重的金属材料设置在混合物粉末23的层上,并且金属材料在随后的步骤中熔化时,然后通过金属的自重,熔融金属52容易地移动到混合物粉末23的下层侧,由此可以渗入其中。如下文所述,包含在熔融金属52中的元素周期表中的第4族元素与金刚石的化学组合反应使浸渗进行。当形成层叠体235时,(例如)通过以下方式实现所需的填充密度:当填充各粉末23和50时,均用压力(其可以是小程度的压力,例如用手按压)压制粉末23和50;向其中施加振动并敲击;等等。一旦已经形成层叠体235,则关闭容器110的盖120。

[0136] 作为模具100,可以使用这样的模具,该模具包括:容器110,该容器110为箱状、有底的圆筒状等;以及封闭容器110的开口的盖120。推荐选择容器110的形状,使得可以成形为具有期望形状 of 的金刚石复合材料1A。作为模具100,可以适当地使用耐热性、强度等优异的模具(例如,由碳形成的模具)。当模具100具有盖120时,盖120可以防止大气气体过度地进入容器110。

[0137] • 浸渗步骤

[0138] 该步骤加热被引入到模具100的物质(作为一个实例,为层叠体235),以将金刚石和熔融的金属材料或熔融金属52复合在一起。

[0139] 加热温度等于或大于金属材料熔融的温度,即,银的熔点(961℃)以上,或者加热温度在银合金的液相线温度以上。例如,加热温度为980℃以上1300℃以下。保留时间(例如)为约10分钟以上约3小时以下。

[0140] 气氛优选为非氧化性气氛(例如,氩气气氛)或低氧化性气氛(例如,真空气氛,真空度为10kPa以下),以防止氧气混合/增加。具有较低压力的气氛促进浸渗,并且优选为低于大气压的减压气氛(例如,10kPa以下)。

[0141] 以利用层叠体235的情况为例,参照图5来描述认为在浸渗步骤中引发的现象。在图5中,作为第4族化合物300,在氢化物中,示例了 TiH_2 。温度升高,一旦达到约200℃至300℃的温度,金属粉末排出可能包含在其中的氧600,并且氧600可以包含在混合物粉末的层中(参见图5,上段)。进一步提高温度,一旦达到约500℃至600℃的温度,第4族化合物300被化学分解成元素周期表中的第4族元素301(图5中为Ti)和除了元素周期表中的第4族元素以外的元素302(图5中为氢(H))(参见图5,中段)。通过化学分解产生的特定元素302与氧600、原料的表面上存在氧化物中的氧原子等结合,以形成气态化合物640(图5中为水蒸汽(水)),并且由此从混合物粉末中排出。因此,特定元素302可以有效地减少或去除可能包括在原料等中的氧。

[0142] 当温度进一步增加时,熔融的金属材料或熔融金属52进入混合物粉末层侧,并且吸收由上述化学分解产生的元素周期表中的第4族元素301。当已经吸收了元素周期表中的第4族元素301的复合熔融金属54接触混合物粉末层中的金刚石颗粒21时(参见图5,中下段),金刚石颗粒21的更接近其表面区域的碳和元素周期表中的第4族元素301反应(或结合在一起)以形成碳化物。通过形成碳化物,复合熔融金属54容易被金刚石颗粒21润湿,并且在金刚石颗粒21的更接近其表面的区域中,连续地进行反应以形成元素周期表中的第4族元素301的碳化物。据认为,复合熔融金属54中的元素周期表中的第4族元素301随着与金刚石颗粒21的反应的进行而被消耗,并且变成银或银合金的熔融金属52。随着碳化物的形成,进行熔融金属52等的浸渗。其结果是,可以在金刚石颗粒21的表面上形成包括碳化物层3的被覆金刚石颗粒4,其中该碳化层3包含元素周期表中的第4族元素,并且可以形成浸渗材料,其中在这些被覆金刚石颗粒4之间形成的间隙中填充有熔融金属52。相邻的金刚石颗粒21分别形成碳化物,因此可以形成碳化物联结在一起的部分。在这种情况下,可以制造具有由碳化物构成的联结部的复合材料。

[0143] 在上述现象中,在金刚石颗粒21和元素周期表中的第4族元素301反应之前,当通过第4族化合物300的化学分解产生的上述特定元素302与可能存在于金刚石颗粒21周围的氧600结合,或还原氧化物时,可以充分地减少或除去氧600等,并且可以有效地减少最终获

得的金刚石复合材料中的氧的量。因此,通过除去金刚石颗粒21的表面附近的氧,使得金刚石复合材料1A(1)在金刚石颗粒21(2)附近具有低的氧浓度。并且,由于如上所述已经去除了氧,因此通过第4族化合物300的化学分解生成的元素周期表中的第4族元素301容易与金刚石颗粒21反应而形成碳化物。包含在用作原料的第4族化合物粉末30中的元素周期表中的第4族元素的主要部分、优选全部被用于形成碳化物。其结果是,金刚石颗粒21的至少部分表面、优选全部表面被碳化物覆盖,从而增强与熔融金属52(54)的润湿性。据信,在上述任何填充形式中都类似地引起了这种现象。

[0144] 为了确保如上所述的除去氧和形成碳化物的时间,优选调节升温速率。例如,升温速率为约2℃/分钟以上至约20℃/分钟以下。

[0145] 在上述浸渗之后,通过冷却,获得具有低氧浓度并且致密且导热性优异的金金刚石复合材料1A。因此,这种用于制造金刚石复合材料的方法可以利用包含元素周期表中的第4族元素的第4族化合物粉末30,以有效地实现元素周期表中的第4族元素的抗氧化,氧、氧化物的减少等,并因此减少并除去氧且令人满意地形成碳化物,并且改善金刚石和熔融金属的润湿性。此外,该制造方法不需要在将金刚石与银或银合金复合时进行多次热处理、或进行专利文献2中描述的高压压制,因此可以容易地制造复合材料1A,因此生产率优异。

[0146] • 其他步骤

[0147] • • 金属层的形成

[0148] 当使用金属材料来制造包括金属层6的被覆复合材料1B等时,可以采用两种方法,即:同时形成法,该方法在浸渗步骤中进行复合化的同时形成金属层6;以及分别形成法,该方法在通过浸渗步骤制造的浸渗材料的表面上单独形成金属层6。

[0149] 在同时形成法中,例如在形成上述两层结构的层叠体235中,通过调节(增加)金属材料的量,可以形成被覆复合材料(单侧浸渗材料),其在复合材料的一个表面上包括金属层6,该金属层6的组分与金属基体5相同并且还具有与其连续的结构。或者,例如,在填充步骤中,如图6所示,容器110可以填充有金属材料(例如,金属粉末50),接着是混合物粉末23,最后是金属材料(例如,金属粉末50),以形成三层结构的层叠体(金属位于相对侧2355的层叠体)。同样在这种情况下,通过调节金属材料的量,当加热具有位于相对侧2355的金属的层叠体时,下侧的熔融金属52浸渗到混合物粉末23的层中,因此,混合物粉末23的层下降,同时上侧的熔融金属52也发生浸渗,并且中间部分与大量存在于上方和下方的金属发生复合化。其结果是,如图6所示,可以制造被覆复合材料1B(双侧浸渗材料),该被覆复合材料1B在复合材料1的前表面和背面都包括金属层6。下文中,可以将这种方法称为双侧浸渗法。

[0150] 分别形成法可以采用各种方法,例如诸如镀覆、溅射之类的气相沉积,浸入熔融金属中,热压金属板、金属箔、金属粉末等。优选地,在形成金属层6之前,对金刚石复合材料1的表面进行清洁。

[0151] 当进行热压时,优选的是,施加的压力为约0.2吨/cm²以上约4.5吨/cm²以下(约19.6MPa以上至约441MPa以下),加热温度为约300℃以上约900℃以下。在热压中,通过在金刚石复合材料1的一个表面上设置金属板等,然后对其进行压制,可以制造单侧被覆复合材料。通过设置一对金属板等以在复合材料1的相对表面处夹持复合材料1,然后对其进行压制,可以制造相对表面上具有金属层6的被覆复合材料1B。

[0152] 当然,分别形成法可以容易地形成具有与金刚石复合材料1的金属基质5相同组成

的金属层6,以及与其组成不同的金属层6。

[0153] • • 研磨

[0154] 除此之外,该制造金刚石复合材料的方法可以包括研磨步骤,以对不包括金属层6的复合材料1A的表面或包括金属层6等的复合材料1B的表面进行研磨。

[0155] [试验例1]

[0156] 使用金刚石粉末、金属材料以及适合的包含元素周期表中的第4族元素的粉末来制造金刚石复合材料,并考察其热特性、相对密度和氧的量。

[0157] 作为原料,准备了平均粒径为50 μm 的金刚石粉末、作为金属材料的平均粒径为150 μm 的银(Ag)粉末、以及平均粒径为45 μm 并且包含元素周期表中的第4族元素的粉末 α (其为表1所示的材料)。作为粉末 α ,对于样品No.1-1至1-12,准备了第4族化合物的粉末,并且对于样品No.1-102至1-104,准备了元素周期表中的第4族元素的粉末。各粉末的平均粒径是中值粒径。

[0158] 调节各粉末的量,使得对于直径为10 mm ϕ 且厚度为2mm的体积,金刚石粉末为60体积%,银粉末为38体积%,并且粉末 α 为2体积%。样品No.1-101不使用粉末 α ,并且金刚石粉末为60体积%,银粉末为40体积%。

[0159] 在使用粉末 α 的各样品中,对金刚石粉末与粉末 α 进行湿式混合。在此,准备了以水和乙醇作为溶剂并以聚乙烯醇(PVA)作为溶质的PVA溶液(浓度:0.2质量%),然后将粉末浸渍在该PVA溶液中,并使用真空混合装置(由Kurabo Industries,Ltd.生产的MAZERUSTAR)混合10分钟。随后,在真空干燥的同时,将混合物混合5分钟,从而除去水和乙醇。通过该步骤获得了包含PVA的混合物粉末。将会通过浸渗中的加热而除去PVA。

[0160] 将上述混合物粉末引入到碳制模具的容器中。引入后,为了将混合物粉末的表面变平,施加40kPa的压力以按压混合物粉末,然后将银粉末填充到该混合物粉末层上,以在上述容器中产生两层结构的粉末成形体(包括层叠体),并用盖子封闭容器。在该试验中,为了帮助浸渗进行,在粉末成形体上放置碳冲头,并且在冲头上放置秤锤以施加负荷(300g),然而,可以省略该秤锤以进行自然浸渗。将其中引入有粉末成形体(其上设置有上述冲头和秤锤)的模具置于施加有300g负荷的氩气(Ar)(5kPa)的气氛中,并在该条件下,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率将模具加热至1200 $^{\circ}\text{C}$,一旦模具达到1200 $^{\circ}\text{C}$,将其保持2小时,并使熔融金属(本实施例中为熔融银)浸渗至金刚石中,然后冷却该模具以制造浸渗材料(直径为10 mm ϕ 、厚度为2mm的圆盘)。测定获得的各样品的浸渗材料的导热率(W/m $\cdot$ K)、热膨胀系数($\times 10^{-6}/\text{K}=\text{ppm}/\text{K}$)、相对密度(%)、冷热循环耐久性(%)以及氧含量(氧的量,质量%)。其结果示于表1中。

[0161] 使用市售的测定仪器来测定导热率和热膨胀系数。在室温(23 $^{\circ}\text{C}$)下测定导热率。热膨胀系数是在30 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内测定的平均值。

[0162] 通过(有效密度/理论密度) $\times 100$ 来计算相对密度。使用阿基米德法(水中比重法)来获得有效密度。理论密度由 $100/\{(\text{金刚石的质量}\%/\text{金刚石的密度})+(\text{金属基质的质量}\%/\text{金属基质的密度})+(\text{元素周期表中的第4族元素的质量}\%/\text{元素周期表中的第4族元素的密度})\}$ 来获得。在该试验中,通过使用原料组成的体积比来计算金刚石、金属基质(在该试验中为银)和元素周期表第4族的质量比。例如,在使用TiH₂作为第4族化合物的粉末的样品中,通过由分解成Ti和H₂中的Ti的量来计算Ti的质量%。除此之外,通过对复合材料使用

各种成分分析来获得上述质量比。

[0163] 冷热循环耐久性是表示随着物质温度变化,物质如何抵抗导热率降低的指标,并且是通过(冷热循环后的导热率)/冷热循环前的导热率 $\times 100$ 获得的。冷热循环后的导热率的测定如下:将各样品的浸渗材料浸入保持在 -60°C 的试验液体中10分钟,然后浸入保持在 250°C 的试验液体中10分钟,将该操作视为1个循环,并且该循环进行1000次后,测定冷热循环后的导热率。使用上述市售的测定仪器,在室温(23°C)下测定冷热循环后的导热率。试验液体可以是基于氟的惰性流体(“Galden(注册商标)”、“Fluorinert(商标名称)”等)。

[0164] 在该试验中,用另外制造的试验片来测定氧含量。具体而言,对于各样品,与各样品类似地制造可得到5个以上的 $3\text{mm}\times 3\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的测定试片的测定材料。并且对测定材料进行线放电加工,从而切出多个 $3\text{mm}\times 3\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的测定试验片,然后用酸洗涤以除去导线成分。在用酸洗涤之后,使用氧和氮分析装置(由LECO JAPANCORPORATION制造的TC-600型)来测定每个样品的测定试验片的氧浓度。对于各样品,表1中示出了五个测定试验片的平均值。关于后述试验例中的氧含量测量点也是类似的。注意的是,测定试验片的尺寸是一个例子,并且可以根据测定装置的规格来适当地改变为可测定的尺寸。可以由复合材料本身来获得测定试验片。

[0165] 对于每个获得的样品的浸渗材料,使用市售的截面抛光机(CP)加工装置来获得CP截面,关于该截面,进行EPMA结构观察和EPMA元素分析。图2和图3示出了观察到的图像和元素映射图像(元素图像)。图2和图3的通过EPMA获得的元素映射图以不同颜色示出了提取元素的高浓度和低浓度。元素的浓度以递减顺序表示为:白色、红色、橙色、黄色、绿色、浅蓝色、蓝色、黑色。在各元素的各映射图像下示出了色标。

[0166] 在图2中,左上图像是样品No.1-3的浸渗材料的EPMA背散射电子图像,并且左下、右上和右下图像分别是EPMA氧、碳和钛映射图像。

[0167] 在图3中,左上图像是放大视图中,样品No.1-102的浸渗材料位于金刚石颗粒附近的EPMA背散射电子图像,并且左下、右上和右下图像分别是EPMA氧、碳和钛映射图像。

[0168] 在图2和图3的背散射电子图像中,多边形深灰色区域表示金刚石,浅灰色区域表示金属基质(在该实施例中为银)。在图3的背散射电子图像中,在多边形深灰色区域和浅灰色区域之间,沿着多边形区域的周边存在膜状区域。

[0169] 如图2的背散射电子图像中所示,可以看出样品No.1-3的浸渗材料是这样的:由金刚石颗粒形成的间隙被金属基体(在该实施例中为银)填充,而基本上没有间隙。此外,从图2的完全黑色的左下图像的氧映射图像可以显而易见地看出,样品No.1-3的浸渗材料整体含有基本上不可检测的极少的氧。

[0170] 当观察图2的右上图像的碳映射图像时,多边形颗粒通常为白色、红色和黄色,因此具有高的碳浓度,从而可以确定为金刚石。可以看出,沿着多边形颗粒的轮廓,具有低碳浓度的区域(即,绿色区域)以薄环的形式存在。即,可以确定更接近金刚石颗粒表面的区域具有低的碳浓度。当观察图2的右下图像的钛映射图像时,可以看出,沿着多边形颗粒的轮廓,具有高钛浓度的区域(即,通常为绿色到蓝色的区域)以薄环的形式存在。当与上述碳映射图像一起考虑时,可以看出,钛存在于沿着金刚石颗粒的轮廓的环中。

[0171] 此外,当将图2中示出的三个元素映射图像叠加时,具有相对低的碳浓度的环区域和具有高钛浓度的环区域基本上重叠,并且可以看出基本上没有氧与该环区域重叠。由此

可以确定,沿着金刚石颗粒轮廓的薄环区是碳和钛结合在一起的区域,因此作为碳化物存在并且基本上不存在氧。该碳化物的碳含量沿着金刚石颗粒的外周边缘存在,因此可以确定为源于金刚石。注意的是,由碳化物(碳化物层)构成的环区域的平均厚度为约3 μm 以下。此外,从图2的氧映射图像可以看出,不仅在上述环区域中而且在整个复合材料中基本上不存在氧。

[0172] 相反,如从图3的左下图像的氧映射图像显而易见的,存在蓝色至黄色的部分,并且可以看出,在样品No.1-102的浸渗材料中,局部存在氧。当将图3中示出的三个元素映射图像叠加时,可以看出,对于沿着金刚石颗粒轮廓的膜状区域,具有相对低碳浓度的膜状区域的部分和具有高钛浓度的区域的部分重叠,并且具有高钛浓度的区域的另一部分和具有高氧浓度的区域重叠。可以确定,沿着金刚石颗粒轮廓的膜状区域确实具有碳和钛结合在一起并因此作为碳化物而存在的部分,同时该区域还具有氧和钛结合在一起并因此作为氧化物而存在的部分。由此可以确认,当改变制造条件时,获得了在金刚石颗粒附近基本上不存在氧的浸渗材料和可能存在氧的浸渗材料。

[0173] 另外,类似于样品No.1-3,还观察和分析了样品No.1-1、No.1-2、No.1-4至No.1-12的浸渗材料,已经证实了:由金刚石颗粒形成的间隙被金属基质(在该示例中为银)填充,而基本上没有间隙;在金刚石颗粒的更接近其表面的区域中存在元素周期表中的第4族元素的薄碳化物层;并且每个浸渗材料在包括金刚石颗粒表面的附近在内的整个区域中具有低的氧浓度。样品No.1-1至No.1-12的浸渗材料是这样的复合材料,该复合材料包含:被覆金刚石颗粒,其包括金刚石颗粒和覆盖所述金刚石颗粒的表面并且包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层(在本实施例中,具体为金刚石颗粒和元素周期表中的第4族元素结合在一起的碳化物层);以及将所述被覆金刚石颗粒结合在一起的银。

[0174]

表 1

样品 No.	原料										复合材料				
	金刚石		包含元素周期表中的第 4 族元素 的粉末 α				金属								
			平均粒径	含量	材料	平均粒 径	含量		材料	含量	导热率	热膨胀系数	相对密 度	冷热循环耐久 性	氧的量
	体积%	体积%					体积%								
1-1	μm	50	60	TiSi ₂	45	2	Ag	38	605	6.1	97.8	98	质量%	0.040	
1-2	50	60	TiN	45	2	Ag	38	620	6.0	98.3	100	0.038			
1-3	50	60	TiHf 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	ZrHf 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	HfHf 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	无浸渗						
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			

[0175] 可以看出,如表1所示,样品No.1-1至No.1-12的复合材料都具有低的氧含量,是致密的且具有优异的热特性。具体而言,所有样品No.1-1至No.1-12的复合材料的氧含量均为

0.1质量%以下(在本实施例中为0.06质量%以下),并且具有高的相对密度(在本实施例中为96.8%以上)和高的导热率(在本实施例中为580W/m·K以上)。另外,所有样品No.1-1至No.1-12的复合材料的冷热循环耐久性(在本实施例中为95%以上)均是优异的,并且即使当这些复合材料经历冷热循环时,也可以维持500W/m·K以上的导热率(在本实施例中为550W/m·K以上)。

[0176] 据认为,获得上述结果的原因在于:通过使用包含元素周期表中的第4族元素的第4族化合物的粉末作为原料,可以抑制制造过程中的元素周期表中的第4族元素的氧化,并且通过在上述第4族化合物的化学分解中产生的特定元素的作用,可以减少/除去可能存在于原料周围的氧,此外,通过化学分解产生的元素周期表中的第4族元素和金刚石可以发生反应,从而有效地形成碳化物,由此提高与熔融金属的润湿性。特别地,据信,由于可以减少/除去金刚石颗粒表面附近的氧,所以可以令人满意地形成元素周期表中的第4族元素的碳化物,并且由于金刚石颗粒和熔融金属令人满意地润湿,所以实现了致密化。

[0177] 从该试验可以看出,通过使用上述第4族化合物的粉末作为原料的浸渗法可以容易地制造具有低氧含量、致密且具有优异导热性的金刚石复合材料,例如,样品No.1-1至No.1-12。

[0178] 注意的是,通过酸去除样品No.1-1至No.1-12的复合材料中的银,并从中提取被覆金刚石颗粒,测定其平均粒径(中值粒径),并且发现它们基本上保持了用作原料的金刚石粉末的平均粒径(即,约45 μ m)。此外,已发现提取的被覆金刚石颗粒相对于复合材料的体积比基本上保持了用作原料的金刚石粉末的混合比(即,约60体积%)。当考虑到碳化物层非常薄时,可以认为复合材料中的金刚石颗粒的粒径和体积比基本上保持了作为原料的阶段的状态。在下述试验例中制造的金刚石复合材料(具有低的氧含量、是致密的且具有优异的特性)用酸去除金属基质,并从中提取被覆金刚石颗粒,如上所述测定其平均粒径、体积比等,获得了类似的结果(维持了作为原料的阶段的状态)。

[0179] 相反,未使用包含元素周期表中的第4族元素的粉末作为原料的样品No.1-101基本上不能提供浸渗材料,因此未检测其热特性、相对密度和氧的量。

[0180] 另一方面,元素周期表中的第4族元素的单质用作原料的样品No.1-102至No.1-104确实提供了浸渗材料,然而,与样品No.1-1至No.1-12相比,样品No.1-102至No.1-104具有较高的氧含量(超过0.15质量%)和较低的相对密度(小于96.5%),并且具有较差的热特性(导热率小于500W,此外小于450W,冷热循环特性为94%以下)。据认为,获得上述结果的原因在于通过使用元素周期表中的第4族元素的单质作为原料,元素周期表中的第4族元素在作为原料的阶段被氧化,或元素周期表中的第4族元素被可能存在于制造浸渗材料等过程中的氧所氧化,因此,不能令人满意地形成元素周期表中的第4族元素的碳化物(也参见图3)并且会产生不能与熔融金属充分润湿的部分。注意的是,例如,据认为:参照图2和图3中示出的氧映射图像,样品No.1-3中氧的量与样品No.1-102中氧的量之间的差异是由于存在于金刚石颗粒中及其附近氧化物中所包含的氧含量差异而导致的。

[0181] [试验例2]

[0182] 改变金刚石粉末的粒径以制造各种金刚石复合材料,并检测其热特性、相对密度和氧的量。

[0183] 在该试验中,按照试验例1的样品No.1-1至No.1-12的制造方法,类似地制造了金

刚石复合材料,不同之处在于:金刚石粉末的粒径。概述如下:准备了平均粒径为 $0.1\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 的金刚石粉末,平均粒径为 $150\mu\text{m}$ 的银(Ag)粉末,以及平均粒径为 $45\mu\text{m}$ 且由表2-4所示的材料构成的第4族化合物的粉末。进行调节,使得对于直径为 $10\text{mm}\phi$ 且厚度为 2mm 的体积,金刚石粉末为60体积%,银粉末为38体积%,并且第4族化合物粉末为2体积%。将金刚石粉末和第4族化合物粉末进行湿式混合,然后干燥,随后将混合物粉末引入到碳制模具中并随后进行压制,然后引入银粉末,在Ar气氛中,以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升温至 1200°C ,并将所述粉末在 1200°C 下保持2小时以制造浸渗材料(直径为 $10\text{mm}\phi$ 且厚度为 2mm 的圆板)(样品No.2-1至No.2-88,以及No.2-101至No.2-124)。

[0184] 在表2-4中,对于表示为具有7:3的混合比(粗:细)的每个样品,使用细粉末和粗粉末的混合物作为金刚石粉末。在该试验中,制备了其中使用平均粒径为 $50\mu\text{m}$ 的粉末作为粗颗粒粉末并且使用平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 的粉末作为细颗粒粉末的样品(No.2-3、No.2-33、No.2-63等),以及其中使用平均粒径为 $300\mu\text{m}$ 的粉末作为粗颗粒粉末并且使用平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的粉末作为细颗粒粉末的样品(No.2-6、No.2-36、No.2-66等)(这些平均粒径均以中值粒径表示)。任何样品均中的粗颗粒粉末的共混量均较大,使得粗颗粒粉末和细颗粒粉末以7:3(以体积比表示)的比例共混。

[0185] 按照与试验例1类似的方式测量所获样品No.2-1至No.2-88以及No.2-101至No.2-124的浸渗材料各自的导热率($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)、热膨胀系数($\times 10^{-6}/\text{K}=\text{ppm}/\text{K}$)、相对密度(%)、冷热循环耐久性(%)和氧含量(氧的量,质量%)。其结果示于表4中。表2示出了样品No.2-1至No.2-28和样品No.2-101至No.2-104,其中包含在第4族化合物中的元素周期表中的第4族元素是Ti;表3显示在样品No.2-31至No.2-58和样品No.2-111至No.2-114中,包含在第4族化合物中的元素周期表中的第4族元素为Zr;并且表4显示在样品No.2-61至No.2-88和样品No.2-121至No.2-124中,包含在第4族化合物中的元素周期表中的第4族元素是Hf。

[0186]

表 2 (1/2)

样品 No.	原料						复合材料							
	金剛石			第 4 族化合物			金属		导热率 W/m · K	热膨胀系 数 ppm/K	相对密 度 %	冷热循环 耐久性 %	氧的量 质量%	
	粗粒径 μm	细粒径 μm	混合比 粗:细	含量 体积%	材料	含量								
						平均粒 径 μm	体积%							
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

[0187]

表 2 (2/2)

样品 No.	原料										复合材料				
	金剛石			第 4 族化合物				金属			导热率 W/m · K	热膨胀系 数 ppm/K	相对密 度 %	冷热循环 耐久 性 %	氧的 量 质量%
	粗粒 径 μm	细粒 径 μm	混 合 比 粗:细	含 量 体 积 %	材 料	平 均 粒 径 μm	含 量 体 积 %	材 料	含 量 体 积 %						
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	

[0188]

表 3 (1/2)

样品 No.	原料						复合材料							
	金刚石			第4族化合物			金属		导热率 W/m·K	热膨胀系 数 ppm/K	相对密 度 %	冷热循环 耐久性 %	氧的量 质量%	
	粗粒径 μm	细粒径 μm	混合比 粗:细	含量 体积%	材料	平均粒 径 μm	含量 体积%	材料						含量 体积%
2-31	1	-	-	60	ZrS ₂	45	2	38	528	5.9	96.6	97	0.099	
2-32	20	-	-	60	ZrS ₂	45	2	38	530	6.0	97.3	99	0.060	
1-5	50	-	-	60	ZrS ₂	45	2	38	598	5.9	97.5	98	0.053	
2-33	50	10	7:3	60	ZrS ₂	45	2	38	612	6.0	97.8	99	0.055	
2-34	100	-	-	60	ZrS ₂	45	2	38	708	6.1	96.9	98	0.045	
2-35	300	-	-	60	ZrS ₂	45	2	38	809	6.0	98.3	97	0.030	
2-36	300	1	7:3	60	ZrS ₂	45	2	38	811	6.0	98.7	98	0.028	
2-111	0.1	-	-	60	ZrS ₂	45	2	38	428	6.0	96.0	91	0.130	
2-37	400	-	-	60	ZrS ₂	45	2	38	820	6.1	97.0	95	0.045	
2-38	1	-	-	60	ZrN	45	2	38	530	5.9	96.5	97	0.090	
2-39	20	-	-	60	ZrN	45	2	38	538	6.1	97.3	98	0.062	
1-6	50	-	-	60	ZrN	45	2	38	612	6.0	97.8	100	0.050	
2-40	50	10	7:3	60	ZrN	45	2	38	618	6.0	98.0	99	0.045	
2-41	100	-	-	60	ZrN	45	2	38	715	6.1	97.2	98	0.030	
2-42	300	-	-	60	ZrN	45	2	38	812	6.1	97.9	97	0.045	
2-43	300	1	7:3	60	ZrN	45	2	38	828	6.0	98.1	97	0.030	
2-112	0.1	-	-	60	ZrN	45	2	38	433	6.0	96.5	91	0.125	
2-44	400	-	-	60	ZrN	45	2	38	822	6.1	97.1	95	0.044	
2-45	1	-	-	60	ZrH ₂	45	2	38	531	6.0	97.3	97	0.078	

[0189]

表 3 (2/2)

样品 No.	原料										复合材料						
	金刚石					第4族化合物					金属		导热率 W/m·K	热膨胀系 数 ppm/K	相对密 度 %	冷热循环 耐久性 %	氧的量 质量%
	粗粒径	细粒径	混合比	含量	材料	平均粒 径 μm	含量		材料	含量							
							体积%	体积%									
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		

[0190]

表 4 (1/2)

样品 No.	原料						复合材料								
	金刚石			第 4 族化合物			金属		导热率 W/m·K	热膨胀系 数 ppm/K	相对密 度 %	冷热循环 耐久性 %	氧的量 质量%		
	粗粒径	细粒径	混合比	含量	材料	平均粒 径		含量						材料	含量
						μm	μm								
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	0.035	
2-75	1	-	-	60	HfH ₂	45	2	Ag	38	532	6.1	96.9	96	0.083	

[0191]

表 4 (2/2)

样品 No.	原料						复合材料							
	金刚石			第 4 族化合物			金属		导热率 W/m·K	热膨胀系 数 ppm/K	相对密 度 %	冷热循环 耐久性 %	氧的量 质量%	
	粗粒径	细粒径	混合比	含量	材料	平均粒 径 μm	含量	材料						含量
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

[0192] 所获得的样品No.2-1至No.2-88的浸渗材料都是这样的复合材料,该复合材料包含被覆金刚石颗粒和将所述被覆金刚石颗粒结合在一起的银,其中被覆金刚石颗粒包括金

金刚石颗粒和覆盖所述金刚石颗粒表面并且包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层(在该实施例中具体为TiC层、ZrC层或HfC层,其中金刚石颗粒和元素周期表中的第4族元素被结合在一起)。如表2至表4所示可以看出,样品No.2-1至No.2-88的复合材料都具有低氧含量,是致密的,并具有优异的热特性。具体而言,样品No.2-1至No.2-88的复合材料的氧含量在0.1质量%以下(在本实施例中,大部分样品的氧含量为0.06质量%以下),高相对密度(在本实施例中,大部分样品的相对密度为97.0%以上)和高导热率(在本实施例中,大多数样品的导热率为600W/m·K以上)。此外,样品No.2-1至No.2-88的复合材料还具有优异的冷热循环耐久性(在该实施例中,大多数样品的冷热循环耐久性为96%以上),并且大多数样品即使在经受冷热循环时也满足500W/m·K以上。并且如表2至表4所示,可以看出较大的金刚石颗粒能够获得更优异的导热性。在该试验中,获得了导热率为700W/m·K以上的复合材料(例如,样品No.2-11、No.2-34、No.2-71等),以及导热率为800W/m·K以上的复合材料(例如,样品No.2-5、No.2-42、No.2-79等)。然而,据信,具有过大金刚石颗粒的样品(在本实施例中,使用了平均粒径为400 μ m的金刚石粉末的样品)在诸如研磨和切削之类的可加工性方面较差,并且据信,复合材料中的金刚石颗粒的平均粒径优选为小于400 μ m、进一步为300 μ m以下。

[0193] 特别地,当将使用细粉末和粗粉末的混合物作为金刚石粉末的复合材料样品与不使用细粉末和粗粉末的混合物的样品进行比较时,可以认为前者的相对密度的增加更为容易且更显著,并且更容易变得更加致密。另外,当将使用细粉末和粗粉末的混合物的样品与没有使用细粉末和粗粉末的混合物的样品进行比较时,例如,当将使用平均粒径为50 μ m的金刚石粉末作为粗颗粒粉末的样品与仅使用平均粒径为50 μ m的金刚石粉末的样品进行比较时,可以认为通过使用细粉末和粗粉末的混合物,趋向于提高导热率,因此更容易增强导热。

[0194] 相反,样品No.2-101至No.2-124的复合材料确实使用了第4族化合物粉末作为原料,但与其他样品相比,氧含量超过0.1质量%且具有低的热特性。其原因显示为:其金刚石颗粒过小,因此可能存在于金刚石颗粒上的氧化物相对增加,并且不能充分除去或不能除去该氧化物,结果氧化物被保留下来;其具有许多金刚石粉末粒界,因此具有长的热路径;以及其中的金刚石颗粒的表面积增加,因此在金刚石和Ag的界面处具有更高的热损失。

[0195] 从该试验可以看出,优选的是,具有低氧含量、致密并具有优异热特性的金刚石复合材料(例如样品No.2-1至No.2-88的复合材料)是这样的:复合材料中的金刚石的平均粒径满足尺寸超过0.1 μ m且小于等于400 μ m,进一步为1 μ m以上300 μ m以下。

[0196] [试验例3]

[0197] 将金刚石粉末和金属粉末以不同的比例混合,以制造各种金刚石复合材料,并检测其热特性、相对密度和氧的量。

[0198] 在该试验中,类似于试验例1的样品1-1至1-12,制造了金刚石复合材料,主要区别在于金刚石粉末和金属粉末以不同于试验例1的比例共混。根据所述样品,金刚石粉末的粒径和金属粉末的材料也与试验例1不同。概述如下:准备平均粒径为1 μ m、50 μ m和300 μ m的金刚石粉末,平均粒径为150 μ m的银(Ag)粉末或包含28质量%的Cu的银合金(Ag-28质量%Cu)的粉末,以及平均粒径为45 μ m并由表5-7中所示的材料构成的第4族化合物的粉末。进行调节,使得对于直径为10 mm ϕ 且厚度为2mm的体积,金刚石粉末为25体积%、29体积%、30体

积%、45体积%、60体积%、75体积%、90体积%或95体积%；银粉末或银合金粉末具有表5至表7中所示的值，并且第4族化合物的粉末为2体积%。使金刚石粉末和第4族化合物粉末湿式混合，然后干燥，然后将混合物粉末引入碳制模具中并随后进行压制，然后引入银粉末或银合金粉末，在Ar气氛中，以10℃/分钟的升温速率升温至1200℃，并将所述粉末在1200℃下保持2小时以制造浸渗材料（直径为10mmφ且厚度为2mm的圆板）（样品No.3-1至No.3-80、No.3-101至No.3-104、No.3-111至No.3-114以及No.3-121至No.3-124）。

[0199] 样品No.3-125至No.3-127都未使用上述第4族化合物粉末。具体而言，准备了平均粒径为1μm的金刚石粉末，平均粒径为150μm的银合金粉末（Ag-28质量%Cu）、和平均粒径为45μm的元素周期表中的第4族元素的粉末（钛（Ti）粉末、锆（Zr）粉末和铪（Hf）粉末）。进行调节，使得对于直径为10 mmφ且厚度为2mm的体积，金刚石粉末为30体积%，银合金粉末为68体积%，且元素周期表中的第4族元素的粉末为2体积%。与样品No.3-1至No.3-80类似地制造了浸渗材料（直径10 mmφ且厚度2mm的圆板）。

[0200] 样品No.3-128为未使用上述第4族化合物粉末的样品。具体而言，准备了平均粒径为50μm的金刚石粉末，平均粒径为150μm的银合金粉末（Ag-28质量%Cu）和平均粒径为45μm的钛（Ti）粉末。进行调节，使得对于直径为10 mmφ且厚度为2mm的体积，金刚石粉末为60体积%，银合金粉末为38体积%，且Ti粉末为2体积%。并且将Ti粉末和银合金粉末混合在一起。通过使用研磨混合机的干式混合来进行该混合。将该金刚石粉末引入碳制模具中并进行压制，然后引入银合金粉末和Ti粉末的混合物粉末，在Ar气氛中，以10℃/分钟的升温速率升温至1200℃，并将所述粉末在1200℃下保持2小时以制造浸渗材料（直径为10mmφ且厚度为2mm的圆板）。

[0201] 按照与试验例1类似的方式，测量所获得的样品No.3-1至No.3-80、No.3-101至No.3-104、No.3-111至No.3-114以及No.3-121至No.3-128的浸渗材料各自的导热率（W/m·K）、热膨胀系数（ $\times 10^{-6}/K = \text{ppm}/K$ ）、相对密度（%）、冷热循环耐久性（%）和氧含量（氧的量，质量%）。其结果示于表5至表7中。表5示出了样品No.3-1至No.3-23和样品No.3-101至No.3-108，其中包含在第4族化合物中的元素周期表中的第4族元素是Ti；表6示出了样品No.3-31至No.3-50和样品No.3-111至No.3-118，其中包含在第4族化合物中的元素周期表中的第4族元素为Zr；以及表7示出了样品No.3-61至No.3-80和样品No.3-121至No.3-132，其中包含在第4族化合物中的元素周期表中的第4族元素是Hf。

[0202]

表 5 (1/2)

样品 No.	原料										复合材料				
	金刚石			第 4 族化合物				金属							
	平均粒 径 μm	含量		材料	平均粒 径 μm	含量 体积%	材料	含量 体积%	导热率 W/m·K	热膨胀系 数 ppm/K	相对密 度 %	冷热循环耐 久性 %	氧的量 质量%		
		含量 体积%	含量 体积%												
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	无浸渗						
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	无浸渗						

[0203]

表 5 (2/2)

样品 No.	原料						复合材料							
	金刚石			第 4 族化合物			金属		含量	导热率	热膨胀系数	相对密度	冷热循环耐 久性	氧的量
	平均粒 径	含量	材料	平均粒 径	含量	材料	材料							
	μm	体积%		μm	体积%			体积%	W/m·K	ppm/K	%	%	质量%	
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	无浸渗					
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	无浸渗					

[0204]

表 6 (1/2)

样品 No.	原料						复合材料					
	金刚石			第4族化合物			金属		热膨胀系 数	相对密 度	冷热循环耐 久性	氧的 量
	平均粒径	含量	材料	平均粒径	含量	材料	含量					
								μm				
	μm	体积%	ZrS ₂	μm	体积%	Ag	W/m·K	%				
3-31	50	30	ZrS ₂	45	2	Ag	537	12.9	96.5	99	0.087	
3-32	50	45	ZrS ₂	45	2	Ag	550	9.2	97.8	98	0.090	
1-5	50	60	ZrS ₂	45	2	Ag	598	5.9	97.5	98	0.053	
3-33	50	60	ZrS ₂	45	2	Ag-28Cu	530	5.7	96.5	96	0.078	
3-34	50	75	ZrS ₂	45	2	Ag	620	4.4	97.5	98	0.043	
3-35	50	90	ZrS ₂	45	2	Ag	651	3.0	96.5	97	0.035	
3-111	50	25	ZrS ₂	45	2	Ag	440	13.9	96.1	91	0.122	
3-115	50	95	ZrS ₂	45	2	Ag	无浸渗					
3-36	50	30	ZrN	45	2	Ag	530	12.8	96.8	99	0.089	
3-37	50	45	ZrN	45	2	Ag	560	9.4	98.1	98	0.078	
1-6	50	60	ZrN	45	2	Ag	612	6.0	97.8	100	0.050	
3-38	50	60	ZrN	45	2	Ag-28Cu	538	5.9	96.8	96	0.087	
3-39	50	75	ZrN	45	2	Ag	622	4.4	97.6	98	0.040	
3-40	50	90	ZrN	45	2	Ag	660	3.1	97.1	98	0.040	
3-112	50	25	ZrN	45	2	Ag	448	14.0	96.0	90	0.140	
3-116	50	95	ZrN	45	2	Ag	无浸渗					

[0205]

表 6 (2/2)

样品 No.	原料							复合材料					
	金刚石			第 4 族化合物				金属					
	平均粒径	含量	材料	平均粒 径	含量	材料	含量						
								μm	体积%	μm	体积%	体积%	
3-41	50	30	ZrH ₂	45	2	Ag	68	W/m·K	ppm/K	相对密 度	冷热循环耐 久性	氧的 量	
												质量%	
3-42	50	45	ZrH ₂	45	2	Ag	53	332	12.7	96.5	98	0.098	
1-7	50	60	ZrH ₂	45	2	Ag	38	566	9.2	97.8	98	0.075	
3-43	50	60	ZrH ₂	45	2	Ag-28Cu	38	603	6.0	97.7	99	0.055	
3-44	50	75	ZrH ₂	45	2	Ag	23	543	5.8	96.9	96	0.084	
3-45	50	90	ZrH ₂	45	2	Ag	8	631	4.4	97.2	98	0.042	
3-113	50	25	ZrH ₂	45	2	Ag	73	660	3.1	97.1	98	0.030	
3-117	50	95	ZrH ₂	45	2	Ag	3	454	14.0	96.2	91	0.133	
3-46	50	30	ZrB ₂	45	2	Ag	68	无浸渗					0.095
3-47	50	45	ZrB ₂	45	2	Ag	53	532	12.7	96.5	98	0.072	
1-8	50	60	ZrB ₂	45	2	Ag	38	556	9.2	97.8	98	0.050	
3-48	50	60	ZrB ₂	45	2	Ag-28Cu	38	600	5.9	97.7	99	0.088	
3-49	50	75	ZrB ₂	45	2	Ag	23	533	5.8	96.9	96	0.045	
3-50	50	90	ZrB ₂	45	2	Ag	8	621	4.4	97.2	98	0.033	
3-114	50	25	ZrB ₂	45	2	Ag	73	662	3.1	97.1	98	0.132	
3-118	50	95	ZrB ₂	45	2	Ag	3	452	14.0	96.2	91		
								无浸渗					

[0206]

表 7 (1/2)

样品 No.	原料						复合材料					
	金刚石		第 4 族化合物			金属		导热率 W/m·K	热膨胀系 数 ppm/K	相对密 度 %	冷热循环耐 久性 %	氧的量 质量%
	平均粒径 μm	含量	材料	平均粒 径 μm	含量	材料	含量					
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	无浸渗				
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	无浸渗				
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

[0207]

表 7 (2/2)

样品 No.	原料						复合材料							
	金刚石		第 4 族化合物			金属			导热率 W/m · K	热膨胀系数 ppm/K	相对密度	冷热循环耐久性	氧的量 质量%	
	平均粒径	含量	材料	平均粒径	含量	材料	含量							
								体积%						体积%
3-74	50	75	HfH ₂	45	2	Ag	23	4.4	612	96.9	97	0.035		
3-75	50	90	HfH ₂	45	2	Ag	8	3.0	631	97.1	98	0.043		
3-123	50	25	HfH ₂	45	2	Ag	73	13.9	423	96.2	90	0.156		
3-131	50	95	HfH ₂	45	2	Ag	3	无浸渗						
3-76	50	30	HfB ₂	45	2	Ag	68	12.9	512	96.5	98	0.090		
3-77	50	45	HfB ₂	45	2	Ag	53	9.5	540	98.1	98	0.089		
1-12	50	60	HfB ₂	45	2	Ag	38	6.2	595	97.0	97	0.050		
3-78	50	60	HfB ₂	45	2	Ag-28Cu	38	5.7	522	96.8	96	0.087		
3-79	50	75	HfB ₂	45	2	Ag	23	4.4	610	96.9	97	0.033		
3-80	50	90	HfB ₂	45	2	Ag	8	3.0	641	97.1	98	0.044		
3-124	50	25	HfB ₂	45	2	Ag	73	13.9	422	96.2	90	0.155		
3-132	50	95	HfB ₂	45	2	Ag	3	无浸渗						
3-125	1	30	Ti	45	2	Ag-28Cu	68	5.8	387	95.2	93	0.145		
3-126	1	30	Zr	45	2	Ag-28Cu	68	5.7	376	95.4	91	0.167		
3-127	1	30	Hf	45	2	Ag-28Cu	68	5.8	365	94.9	90	0.170		
3-128	50	60	-	-	-	Ag-28Cu 添加 Ti	38 2	5.7	473	93.8	91	0.175		

[0208] 所获得的样品No.3-1至No.3-80的浸渗材料都是这样的复合材料,该复合材料包含被覆金刚石颗粒和将所述被覆金刚石颗粒结合在一起的银或银合金,其中被覆金刚石颗粒包括金刚石颗粒、和覆盖所述金刚石颗粒的表面并且包含元素周期表中的第4族元素的碳化物层(在该实施例中具体为TiC层、ZrC层或HfC层,其中金刚石颗粒和元素周期表中的第4族元素结合在一起)(样品No.3-5、No.3-33、No.3-63等)。如表5至表7所示,可以看出,样品No.3-1至No.3-80的复合材料都具有低氧含量,是致密的,并具有优异的热特性。具体而

言,样品No.3-1至No.3-80的复合材料具有0.1质量%以下的氧含量,高相对密度(在本实施例中,96.5%以上)和高导热率(在本实施例中,500W/m·K以上)。此外,样品No.3-1至No.3-80的复合材料还具有优异的冷热循环耐久性(在本实施例中,95%以上)。可以看出,即使在金属基质是银合金的情况下,例如样品No.3-5、No.3-33和No.3-63的复合材料,其仍具有低氧含量,是致密的,并且具有优异的热特性。并且如表5至表7所示,可以看出,金刚石颗粒的含量较高,则能够获得更优异的导热性。

[0209] 对于金刚石颗粒的含量较小并且包含大量金属基质或银的样品No.3-101至No.3-104、No.3-111至No.3-114和No.3-121至No.3-124的浸渗材料,其具有超过0.1质量%的高氧含量并且其热特性较低。据认为这是因为样品中金刚石(其具有优异的导热性)的含量较小,并且存在过量的银(其可能含有氧),结果存在过量的氧,因此,虽然使用了上述第4族化合物粉末作为原料,但是不能充分表现出还原作用等,因此存在氧化物。

[0210] 对于具有大量金刚石颗粒并且包含少量金属基质或银的样品No.3-105至No.3-108、No.3-115至No.3-118和No.3-129至No.3-132,确实仅浸渗到层叠体的一部分中,然而,这些样品不能提供规定尺寸的浸渗材料(在本实施例中,为直径为 ϕ 且厚度为2mm的盘,上述氧含量测量材料),因此,没有检测它们的热特性、相对密度和氧的量。据认为,由于用作原料的金属粉末的量不足,因此没有充分形成金属基质以及碳化物层,所以提供了不充分的浸渗。

[0211] 相反,样品No.3-125至No.3-127(其使用元素周期表中的第4族元素的单质作为原料)确实提供了浸渗材料,然而,这些样品以及在试验例1中制造的样品No.1-102至No.1-104具有高的氧含量,并且还具有低的相对密度,并且还具有较差的热特性。另一方面,样品3-128(其使用了其中添加有元素周期表中的第4族元素的银合金粉末作为原料)确实提供了浸渗材料,然而,样品具有较大的氧含量和较低的相对密度,并且还具有比样品No.3-125更差的热特性。由此可以看出,为了制造具有优异的热特性并且具有低氧浓度的致密金刚石复合材料,优选的是,使用包含元素周期表中的第4族元素的硫化物、氮化物、氢化物和硼化物等的第4族化合物,而不是元素周期表中的第4族元素的单质作为原料,并且第4族化合物的粉末的至少一部分与金刚石粉末混合并如此使用。

[0212] 从该试验可以看出,优选的是,具有低氧含量并且具有优异热特性的致密金刚石复合材料(例如样品No.3-1至No.3-80的复合材料)是这样的:复合材料的金刚石含量为大于25体积%小于95体积%,进一步为30体积%以上90体积%。

[0213] [试验例4]

[0214] 采用各种方法来制造具有金属层的被覆复合材料,并检测了其热特性、相对密度、氧的量和表面粗糙度。在包括金属层的情况下获得相对密度。

[0215] 在此,制造了试验例1中制造的样品No.1-1至No.1-12的浸渗材料,试验例2中制造的样品No.2-1、No.2-3、No.2-6的浸渗材料和试验例3中制造的样品No.3-2的浸渗材料,并且通过金属镀覆、金属箔的压接或金属粉末的压接,从而在各浸渗材料的表面上形成金属层。在压接中,进行热压(在400℃下加热,并施加压力4吨/cm²≈392MPa)以接合金属箔、金属粉末等。在已知条件下进行金属镀覆。表8中示出了用于每个样品的被覆复合材料的浸渗材料的样品数、金属层的材料和形成金属层的方法。每个样品的被覆复合材料的尺寸使得浸渗材料、金属层等的厚度经过调节,使得在包括金属层的状态下,被覆复合材料呈直径为

10 mm ϕ 且厚度为2.2mm的盘状,且金属层的厚度为表8中所示的值。按照与试验例1类似的方法,测量所获样品No.4-1至No.4-23的浸渗材料各自的导热率(W/m $\cdot$ K)、热膨胀系数($\times 10^{-6}/K = \text{ppm}/K$)、相对密度(%)、冷热循环耐久性(%)和氧含量(氧的量,质量%)。其结果示于表8中。

[0216] 表8

样品 No.	浸渗材料样品 No.	金属层 的材料	形成方法	金属层的厚度	导热率	热膨胀系数	相对密度	冷热循环 耐久性	氧的量
				μm	W/m $\cdot$ K	ppm/K	%	%	质量%
4-1	1-1	Ag	镀覆	0.5	603	6.1	97.8	98	0.043
4-2	3-2	Ag	镀覆	0.5	510	12.9	97.0	97	0.080
4-3	1-1	Ag	镀覆	1	600	6.1	97.8	98	0.055
4-4	1-1	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	50	595	6.2	98.1	98	0.045
4-5	1-1	Ag	未使用粉末, 400°C, 4 吨/cm ²	100	590	6.3	98.1	99	0.048
4-6	1-2	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	600	6.2	98.9	100	0.041
4-7	1-3	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	599	6.0	99.2	100	0.040
4-8	1-4	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	605	6.0	98.5	99	0.053
4-9	1-5	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	590	6.1	98.3	99	0.055
4-10	1-6	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	602	6.0	98.4	100	0.054
4-11	1-7	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	593	6.1	98.2	99	0.055
4-12	1-8	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	590	6.0	98.5	99	0.054
4-13	1-9	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	585	6.1	97.2	97	0.055
4-14	1-10	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	575	6.2	98.0	99	0.050
4-15	1-11	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	578	6.0	97.6	97	0.045
4-16	1-12	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	585	6.3	97.2	99	0.055
4-17	2-1	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	525	6.0	97.3	98	0.080
4-18	2-3	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	620	6.0	98.9	100	0.050
4-19	2-6	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	800	6.2	98.9	97	0.045
4-20	1-1	Ag-28Cu	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	100	570	6.1	98.1	98	0.050
4-21	1-1	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	200	580	6.2	98.1	98	0.050
4-22	1-1	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	300	570	6.3	98.1	98	0.053
4-23	3-2	Ag	使用箔, 400°C, 4 吨/cm ²	300	500	13.0	98.0	97	0.080

[0217] 如表8中所示,可以看出如果包括金属层的被覆复合材料具有低的氧含量且是致密的,并且金属层的厚度为300 μm 以下,则其也具有优异的导热性。特别地,通过热压形成金属层使得复合材料趋向于具有较高的相对密度,因此更为致密。这是因为热压具有减少的孔隙。

[0218] 除此之外,在本试验中,可以认为:金属层原料(例如,金属箔和金属粉末)之间的

差异对热特性的影响、金属层组成之间的差异对热特性的影响、金属层的形式方式(例如热压和镀膜)的差异对热特性的影响都很小。此外,从该试验可以认为,当金属层具有容易含有氧的组成(例如包括Cu)、金属层较厚等时,氧含量可以或多或少地增加。

[0220] [试验例5]

[0221] 将试验例1至试验例3中制造的样品加热至高温,然后检测其热特性如何降低。

[0222] 在此,制造了试验例1中制造的样品No.1-1和No.1-102的浸渗材料,试验例2中制造的样品No.2-1、No.2-3、No.2-6的浸渗材料和试验例3中制造的样品No.3-2的浸渗材料。在氢气气氛中加热所制造的各样品的浸渗材料并在800℃下保持1小时,随后冷却至室温,并类似于试验例1测定其热导率。评价加热前后的导热率的降低程度。

[0223] 通过计算降低率 $=\{[(\text{加热前的导热率})-(\text{加热后的导热率})]/(\text{加热前的导热率})\}\times 100$ 来进行评价。在此,对于在上述条件下进行一次加热的情况(即,第一热处理)、以及在上述条件下进行两次加热的情况(即,第二热处理),测定了加热后的热导率(W/m·K)和降低率(%)。其结果示于表9中。

[0224] 表9

样品 No.	浸渗材料 样品 No.	热处理前的 导热率 (W/m·K)	第一热处理		第二热处理	
			800℃下热处理后的 导热率	降低率(%)	800℃下热处理后的 导热率	降低率(%)
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

[0225] 如表9中所示可以看出,即使当将样品No.5-1至No.5-5(其为在被加热到800℃之前具有优良热特性的金刚石复合材料)在800℃下加热时,其导热率的降低幅度均较小,因此它们具有优异的耐热性。具体而言,所有这些样品即使在加热至800℃时,其导热率的降低率也都小于5%。在本试验中,即使加热两次,其导热率的降低率也小于5%。另一方面,样品No.5-6在加热至800℃之前的热特性不如样品No.5-1的热特性,当将样品No.5-6加热至800℃时,其导热率的降低幅度也较大,,其导热率的降低率为5%以上,并且当将其加热两次时,其降低率为10%以上。

[0227] 具有小的氧含量且具有高导热性的致密金刚石复合材料(如样品No.5-1至No.5-5的复合材料)即使在被加热到模拟利用银钎焊材料的接合时的高温时,其导热率的降低也很小。可以看到,即使这样的复合材料在应用于散热部件并且接合了高熔点的接合材料(例如银焊料材料)时,其也可以保持高导热性。

[0228] 本发明不限于上述实施方案并且能够在不脱离本发明的主旨的范围内适当地改变,并且旨在包括在由权利要求的术语表示的和等同的意义和范围内的任何修改。

[0229] 工业实用性

[0230] 本发明的散热部件可应用于半导体元件的散热部件,该半导体元件用于超级计算机、个人计算机和移动电子设备等中包括的CPU(中央处理单元)、GPU(图形处理单元)、HEMT(高电子迁移率晶体管)、芯片组、存储器芯片等。本发明的金刚石复合材料适用于需要高散

热性的散热部件(例如,上述半导体元件的散热部件)的材料。根据本发明的制造金刚石复合材料的方法适用于制造这样的金刚石复合材料,该金刚石复合材料主要包含金刚石和银或银合金并且是致密的且导热性优异。

[0231] 附图标记列表

[0232] 1、1A:金刚石复合材料;1B:被覆复合材料

[0233] 2、21:金刚石颗粒;3:碳化物层;

[0234] 4:被覆金刚石颗粒;5:金属基质;6:金属层;

[0235] 20:金刚石粉末;30:第4族化合物的粉末;23:混合物粉末;

[0236] 50:金属粉末;

[0237] 235:层叠体;2355:在相对侧具有金属的层叠体;

[0238] 52:熔融金属;54:复合熔融金属;

[0239] 100:模具;110:容器;120:盖子;

[0240] 300:第4族化合物;301:元素周期表中的第4族元素;

[0241] 302:除元素周期表中的第4族元素以外的第4族化合物的构成元素

[0242] 600:氧;640:气态化合物。

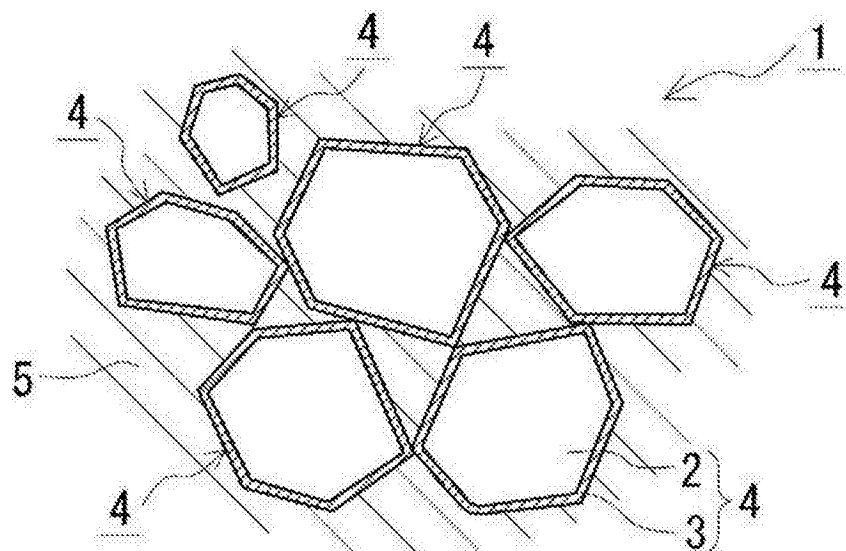
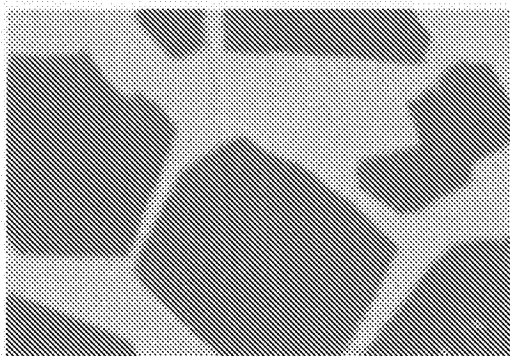
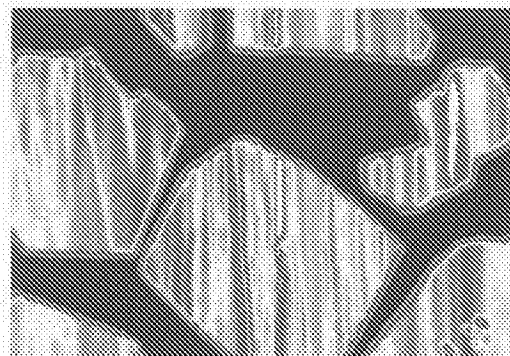


图1

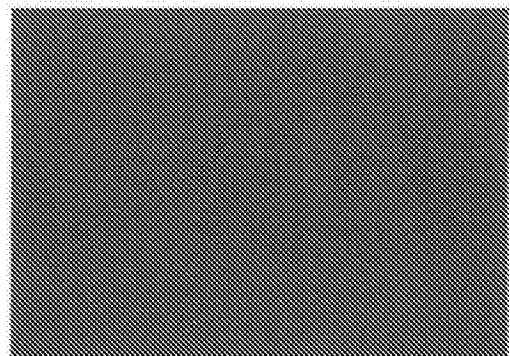
背散射电子图像



C 图像



O 图像



Ti 图像

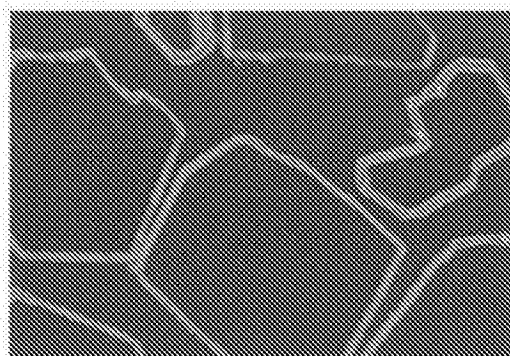
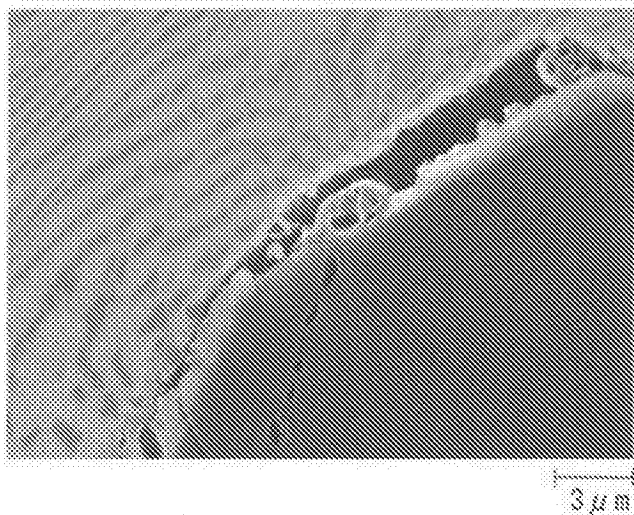
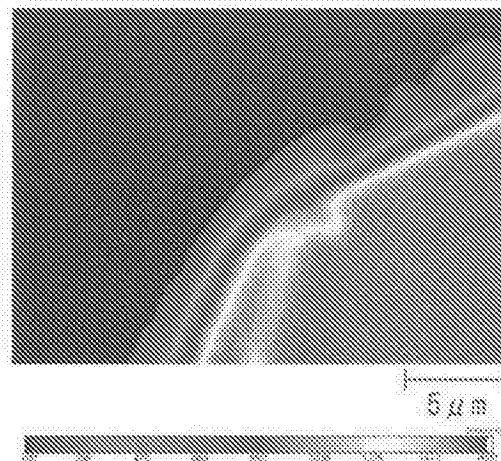


图2

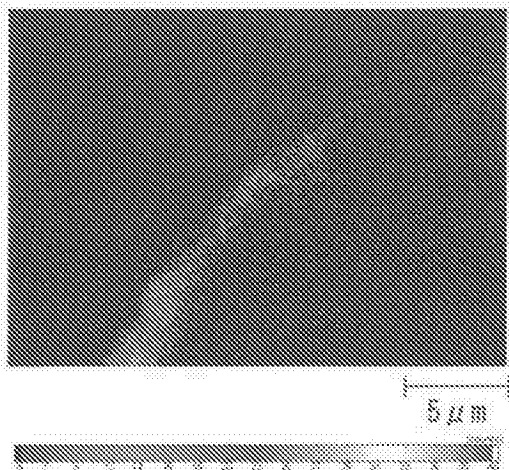
背散射电子图像



O 图像



O 图像



Ti 图像

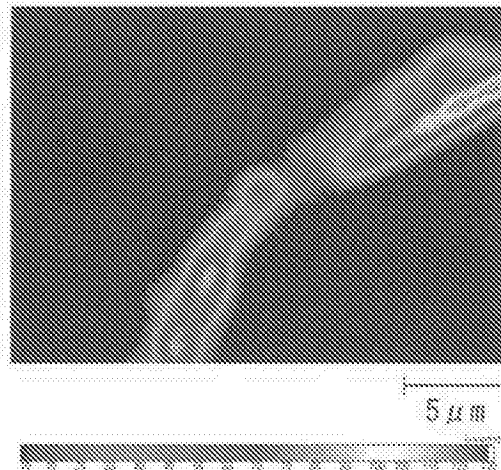


图3

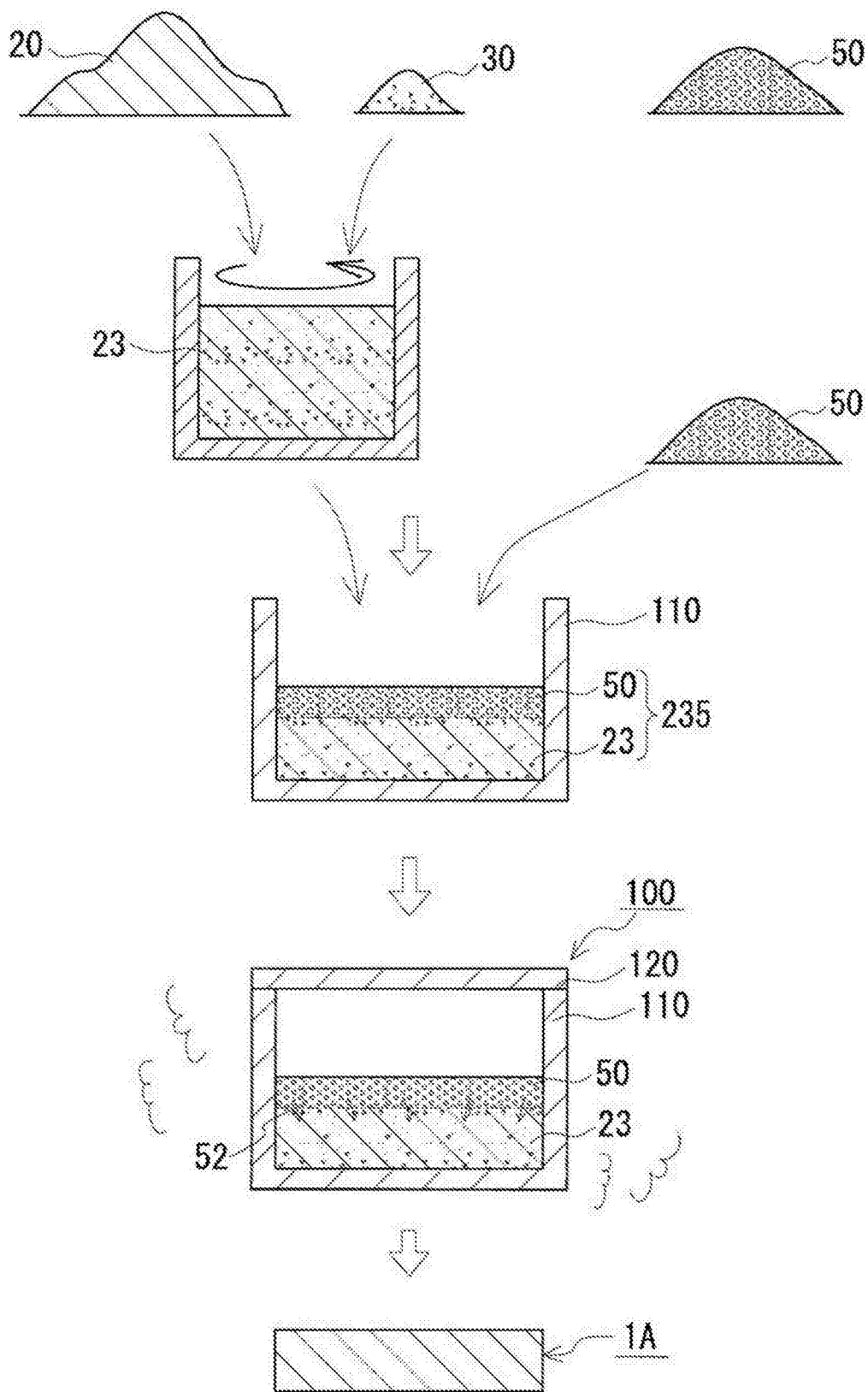


图4

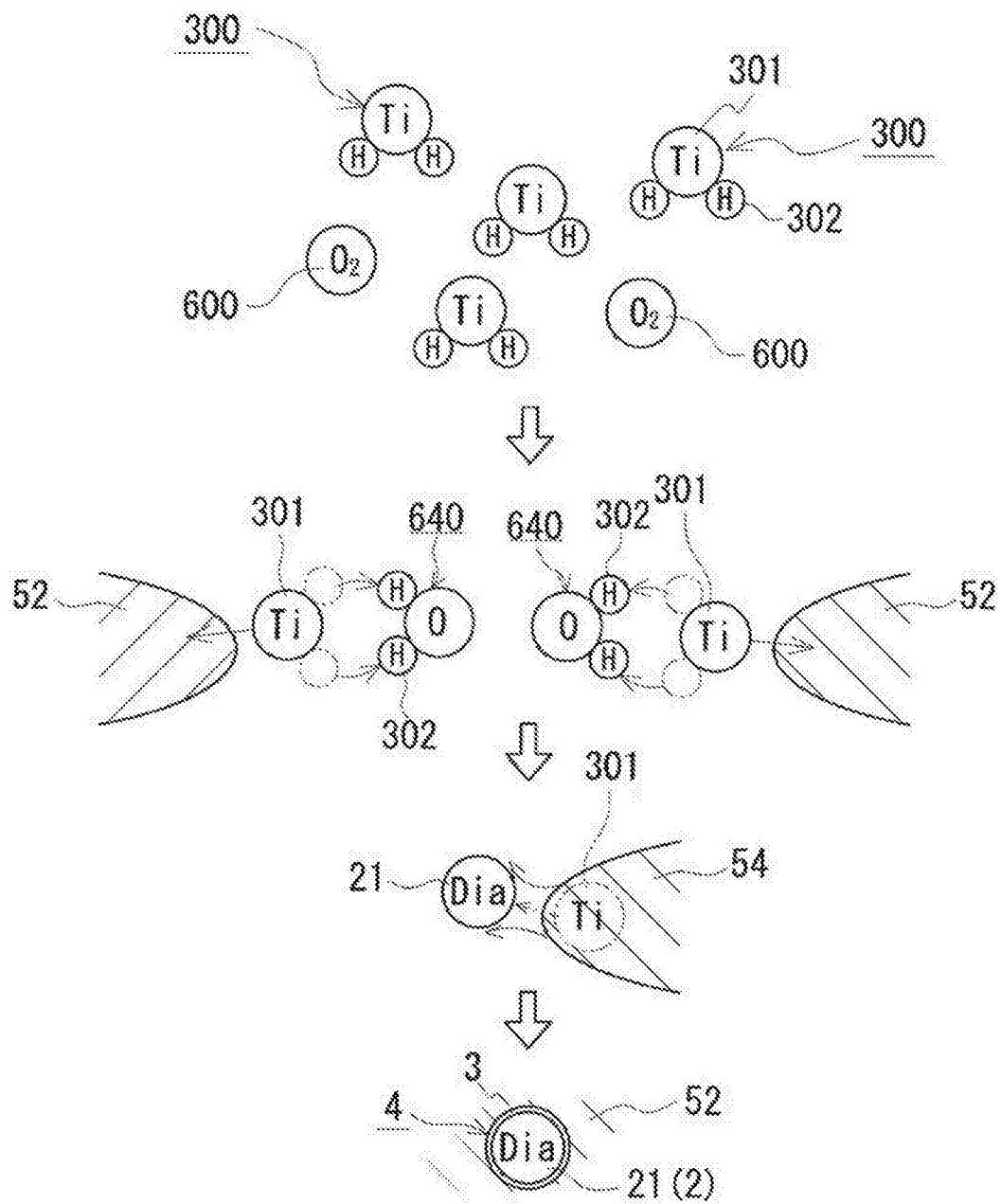


图5

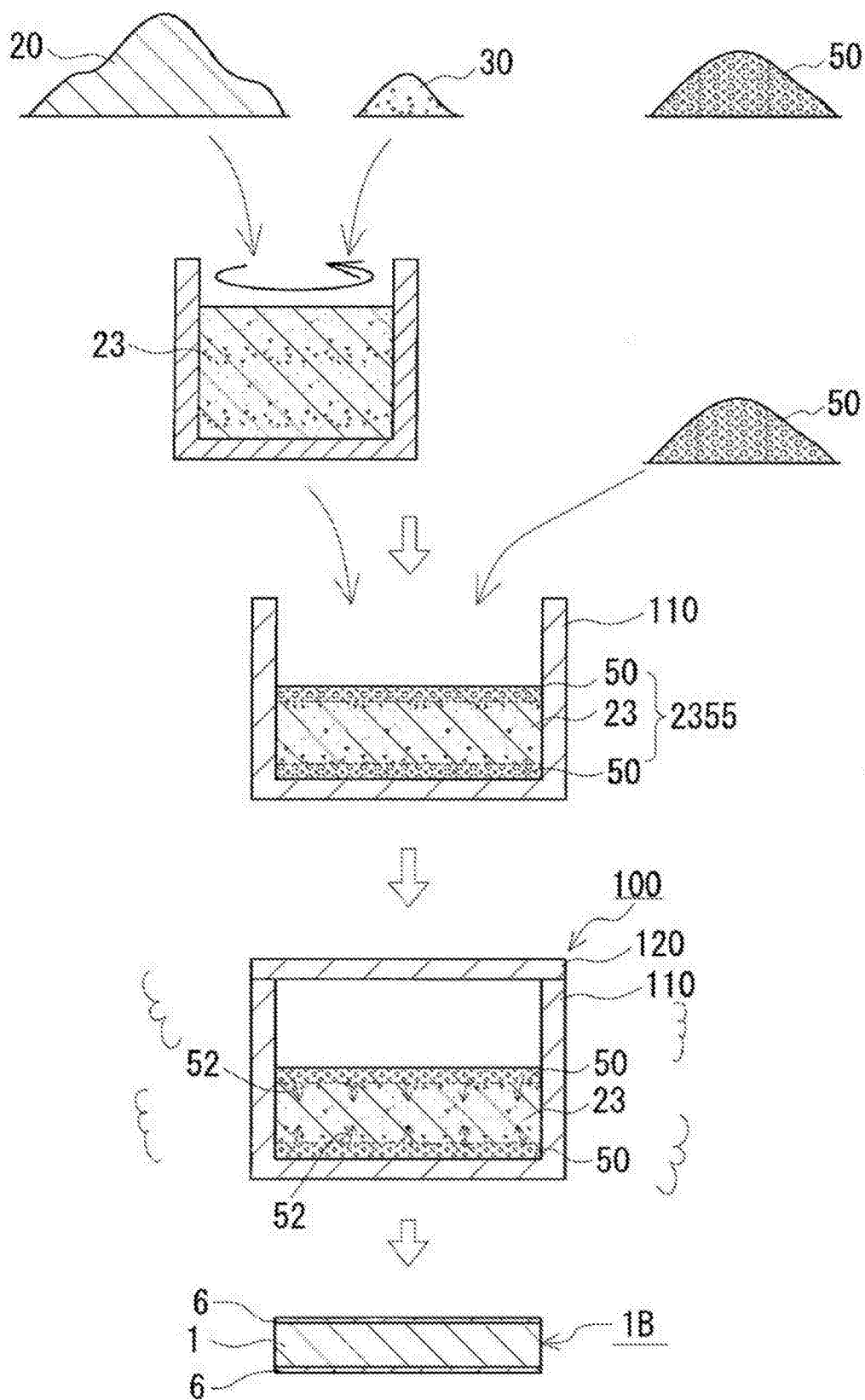


图6