

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-160523

(P2016-160523A)

(43) 公開日 平成28年9月5日(2016.9.5)

| | | | | |
|----------------|--------------|------------------|-------------------------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード (参考) |
| C 2 2 C | 9/00 | (2006.01) | C 2 2 C 9/00 | 4 K O 1 8 |
| B 2 2 F | 1/00 | (2006.01) | B 2 2 F 1/00 | L |
| B 2 2 F | 3/105 | (2006.01) | B 2 2 F 1/00 | P |
| | | | B 2 2 F 3/105 | |
| | | | B 2 2 F 1/00 | E |
| | | | 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) | |

(21) 出願番号 特願2015-43395 (P2015-43395)
 (22) 出願日 平成27年3月5日 (2015.3.5)

(71) 出願人 503027931
 学校法人同志社
 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町601番地
 (74) 代理人 100076406
 弁理士 杉本 勝徳
 (74) 代理人 100117097
 弁理士 岡田 充浩
 (72) 発明者 藤原 弘
 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内
 (72) 発明者 上口 史紀
 京都府京田辺市多々羅部谷1-3 同志社大学内

最終頁に続く

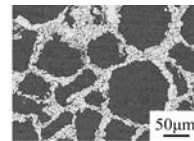
(54) 【発明の名称】 銅-モリブデン複合材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来の銅 - モリブデン複合材料に比べ、モリブデン配合量が少なくても安定した低い熱膨張性を有するとともに、硬度が高く機械的特性に優れた銅 - モリブデン複合材料及びその製造方法を提供することを目的としている。

【解決手段】微細粒子からなるモリブデン粉末と粗大粒子からなる銅粉末をメカニカルミリングして前記モリブデンの微細粒子が前記銅の粗大粒子の周囲を囲むように付着したモリブデン / 銅複合粒子からなるモリブデン / 銅複合化粉末を形成し、このモリブデン / 銅複合化粉末をプレス加工するとともに、焼結して、3次元のネットワーク状に形成されたモリブデンの微細粒子領域と、この微細粒子領域のネットワーク内に包含された状態で分散配置された銅の粗大粒子領域からなる銅 - モリブデン複合材料を得るようにした。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3次元のネットワーク状に形成されたモリブデンの微細粒子領域と、この微細粒子領域のネットワーク内に包含された状態で分散配置された銅の粗大粒子領域からなることを特徴とする銅 - モリブデン複合材料。

【請求項 2】

銅とモリブデンは、銅が50質量%以上80質量%未満、残部がモリブデンである質量比となっている請求項1に記載の銅 - モリブデン複合材料。

【請求項 3】

銅粒子の平均粒子径が50 μm ~100 μm 、モリブデンの微細粒子の平均粒子径が3 μm 以下である請求項1または請求項2に記載の銅 - モリブデン複合材料。

10

【請求項 4】

微細粒子からなるモリブデン粉末と粗大粒子からなる銅粉末をメカニカルミリングして前記モリブデンの微細粒子が前記銅の粗大粒子の周囲を囲むように付着したモリブデン/銅複合粒子からなるモリブデン/銅複合化粉末にするメカニカルミリング工程と、このメカニカルミリング工程を経て得られた前記モリブデン/銅複合化粉末をプレス成形したのち、焼結する工程を備えている請求項1~請求項3のいずれかに記載の銅 - モリブデン複合材料の製造方法。

【請求項 5】

放電プラズマ焼結法を用いて焼結する請求項4に記載の銅 - モリブデン複合材料の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅 - モリブデン複合材料及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

銅 - モリブデン複合材料は、銅の高い熱伝導率とモリブデンの低い熱膨張率を有するので、電子機器のヒートシンク（放熱板）として利用されている。

この種の銅 - モリブデン複合材料の製造方法としては、ほぼ同粒径の銅粉末と、モリブデン粉末を混合して得た混合粉末をプレスして焼結する方法（以下、「混合焼結法」と記す）、モリブデンの多孔質焼結体に銅を溶融合浸させる方法（以下、「溶浸法」と記す）が、従来から知られている。

30

【0003】

しかし、上記従来の混合焼結法の場合、細かい粉末を用いた場合、凝集が起こり、その分散が均一にできず、焼結して得られた複合材料は、その物性にばらつきが生じるおそれがある。一方、粗い粉末を用いた場合、焼結して得られた複合材料は、空孔の大きいものになってしまう。

上記溶浸法の場合、内部まで銅を均一に含浸させることが難しく、物性にばらつきが生じるおそれがある。

40

【0004】

さらに、銅 - モリブデン複合材料の製造方法としては、Ametek社のモリブデン粒子の表面を銅メッキした複合粒子をプレスして焼結する方法（以下、「メッキ法」と記す）が既に提案されている（非特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】PAY YIH、D.D.L.CHUNG "Copper-Matrix Molybdenum Particle Composites from Copper Coated Molybdenum Powder" Journal of Electronic Materials, Vol. 24, No. 7, (1995) 841-852

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記メッキ法の場合、得られる銅 - モリブデン複合材料は、モリブデンの配合量を多くしないと、熱膨張率が小さくならないため、検討の余地がある。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みて、従来銅 - モリブデン複合材料に比べ、モリブデン配合量が少なくても安定した低い熱膨張性を有するとともに、硬度が高く機械的特性に優れた銅 - モリブデン複合材料及びその製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明にかかる銅 - モリブデン複合材料は、3次元のネットワーク状に形成されたモリブデンの微細粒子領域と、この微細粒子領域のネットワーク内に包含された状態で分散配置された銅の粗大粒子領域からなることを特徴としている。

【0009】

本発明の銅 - モリブデン複合材料において、銅とモリブデンは、銅が50質量%以上80質量%未満、残部がモリブデンである質量比となっていることが好ましく、銅が50質量%以上70質量%がより好ましい。

すなわち、銅が50%未満では、ネットワーク構造の維持が難しくなるおそれがあり、銅が80%以上になると、熱膨張率が大きくなりすぎるおそれがある。

【0010】

銅粒子は、その平均粒子径が50 μ m~100 μ mであることが好ましく、モリブデンの微細粒子の平均粒子径が3 μ m以下であることが好ましい。

すなわち、銅粒子の平均粒子径が50 μ m未満ではネットワーク構造の維持が難しくなり、銅粒子の平均粒径が100 μ mを超えると、硬度が低下するおそれがある。

また、モリブデンの微細粒子の平均粒径が3 μ mを超えると焼結体の密度が低下するおそれがある。

【0011】

本発明にかかる銅 - モリブデン複合材料の製造方法は、微細粒子からなるモリブデン粉末と粗大粒子からなる銅粉末をメカニカルミリングして前記モリブデンの微細粒子が前記銅の粗大粒子の周囲を囲むように付着したモリブデン / 銅複合粒子からなるモリブデン / 銅複合化粉末にするメカニカルミリング工程と、このメカニカルミリング工程を経て得られた前記モリブデン / 銅複合化粉末をプレス成形したのち、焼結する工程を備えていることを特徴としている。

メカニカルミリング条件は200~250rpmの回転数で24~48時間が好ましい。この条件以外ではモリブデン粒子が銅粒子の周りに凝着しない可能性がある。焼結条件は圧力100MPa以上で、温度900、時間30分が好ましい。この条件を下回ると焼結体の十分な密度が得られない可能性がある。また、温度が900以上になると銅が溶融し焼結できないおそれがある。

【0012】

本発明の製造方法において、焼結は、特に限定されないが、放電プラズマ焼結法を用いることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明にかかる銅 - モリブデン複合材料は、以上のように、3次元のネットワーク状に形成されたモリブデンの微細粒子領域と、この微細粒子領域のネットワーク内に包含された状態で分散配置された銅の粗大粒子領域からなる。

したがって、熱膨張性の高い銅の熱膨張が、熱膨張性の低いモリブデンからなるネットワーク部によって抑えられて、銅に比べ熱膨張の少ないものとする事ができる。

また、軟質の銅粒子が硬質で微細な粒子からなるモリブデンのネットワーク部によって

10

20

30

40

50

囲まれているので、表面硬度を高いものとする事ができる。

しかも、銅の粗大粒子がコアとして分散しているので、電気伝導性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】実験で得た銅 - モリブデン複合化粉末BのSEM写真写しである。

【図2】複合化粉末Bの組織のSEM写真の写しである。

【図3】放電プラズマ焼結装置の概略図である。

【図4】焼結体1の組織のSEM写真の写しである。

【図5】焼結体2の組織のSEM写真の写しである。

【図6】焼結体3の組織のSEM写真の写しである。

10

【図7】焼結体1～4の100における線膨張係数を対比してあらかずグラフである。

【図8】焼結体1～6の各温度での線膨張係数を対比してあらかずグラフである。

【図9】焼結体1～3の熱伝導率を対比してあらかずグラフである。

【図10】焼結体1～4のビッカース硬さを対比してあらかずグラフである。

【図11】焼結体1～3及び焼結体5, 6の熱処理前後のビッカース硬さを対比してあらかずグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下に、本発明を、具体的な実験例を参照しつつ詳しく説明する。

【0016】

20

(実験)

初期粉末として、純銅粉末(ヒカリ素材工業株式会社製 純度99.9%、平均粒子径80 μ m)と、純モリブデン粉末(高純度化学研究所社製 純度99.9%、平均粒子径3 μ m)をそれぞれ用意した。

【0017】

〔銅 - モリブデン複合化粉末A(以下、「複合化粉末A」とのみ記す)の作製〕

上記純銅粉末と、純モリブデン粉末をモリブデンが20質量%となるように配合するとともに、この配合物とSUJ2(高炭素クロム軸受鋼鋼材)製ボール(重さ3.6g)を重量比で配合物:ボール=1:2となるように、SKD11(合金工具鋼鋼材)製ミリング容器に入れたのち、このミリング容器を、遊星型ボールミル装置(ドイツ製・フリッチュ社 遊星型ボールミル クラシックラインP-6)にセットし、アルゴン雰囲気中で、回転速度200rpmで、24時間、メカニカルミリング(以下、「MM」と記す)処理を行い、複合化粉末Aを得た。

30

【0018】

〔銅 - モリブデン複合化粉末B(以下、「複合化粉末B」とのみ記す)の作製〕

上記純銅粉末と純モリブデン粉末をモリブデンが30質量%となるように配合するとともに、48時間MM処理を行った以外は、上記複合化粉末Aと同様にして複合化粉末Bを得た。

【0019】

〔銅 - モリブデン複合化粉末C(以下、「複合化粉末C」とのみ記す)の作製〕

上記純銅粉末と純モリブデン粉末をモリブデンが40質量%となるように配合するとともに、回転速度200rpmでMM処理を行った以外は、上記複合化粉末Aと同様にして複合化粉末Cを得た。

40

【0020】

〔銅 - モリブデン複合化粉末D(以下、「複合化粉末D」とのみ記す)の作製〕

上記純銅粉末と純モリブデン粉末をモリブデンが50質量%となるように配合するとともに、回転速度200rpmでMM処理を行った以外は、上記複合化粉末Aと同様にして複合化粉末Dを得た。

【0021】

上記複合化粉末BをSEM(日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡JSM7001F)で観察したと

50

ころ、図1に示すように、平均100 μmの粒子径の球状をした粒子が観察できた。

【0022】

また、上記複合化粉末Bを機械研磨により仕上げ、粉末断面を、上記SEMを用いて組織観察を行い、その観察結果を図2に示す。

【0023】

図2から、上記球状をした粒子は、表面近傍と内部で異なる組織構造を呈していることがわかる。

また、エネルギー分散型X線分析装置 (Energy dispersion x-ray Spectrometer ; EDS) を用いて、上記断面部分の分析対象元素であるCu, Moの元素分析を行ったところ、球状をした粒子は、その表層部分 (図2中、白い部分) がMo、コア部分 (図2中、うすいグレー部分) がCuであることがわかった。

10

すなわち、MM処理によって得られた複合化粉末Bは、Cuの粗大粒子の周囲をMoの微細粒子でコーティングした構造をしていると判断される。

【0024】

つぎに、上記複合化粉末A-D、上記モリブデン粉末のみ、銅粉末のみを、それぞれ図3に概略的に示すような構造を有する住友石炭鉱業社製の放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) 装置 (SPS-510L) のグラファイトダイ中に充填するとともにグラファイトパンチで上下から100MPaの圧力で加圧焼結した。

そして、加圧状態で、10 Paの減圧雰囲気下で、室温から10分で900 °Cまで昇温し、900 °Cで30分間保持した後、200 °Cになるまで自然放冷して、焼結体1 (Mo体積率20%)、焼結体2 (Mo体積率30%)、焼結体3 (Mo体積率40%)、焼結体4 (Mo体積率50%)、焼結体5 (Mo体積率100%)、焼結体6 (Cu体積率100%) を得た。

20

【0025】

得られた焼結体1~3をそれぞれ機械研磨により仕上げ、上記SEMを用いて組織観察を行い、焼結体1の結果を図4に、焼結体2の結果を図5に、焼結体3の結果を図6にそれぞれ示した。

【0026】

図4~図6から、焼結体1~3は、いずれも分散領域 (図4~6のグレー部分) とネットワーク領域 (図4~6の白い部分) とを備えた調和組織をしており、ネットワーク領域は、Moの微細粒子群からなり、分散領域は、銅の粗大粒子であることがわかる。

30

【0027】

次に、焼結体1~6について、TMA (Thermal Mechanical Analysis) により、100 °Cにおける線膨張係数を測定し、その結果を銅とモリブデンの100 °Cにおける線膨張係数の文献値と比較して、図7に示した。

図7に示すように、100 °Cにおいては、焼結体1~4が、以下に示すTurnerの式の計算値とほぼ一致することがわかった。

【0028】

【数1】

$$\alpha = \frac{\alpha_{Cu} F_{Cu} K_{Cu} / \rho_{Cu} + \alpha_{Mo} F_{Mo} K_{Mo} / \rho_{Mo}}{F_{Cu} K_{Cu} / \rho_{Cu} + F_{Mo} K_{Mo} / \rho_{Mo}}$$

40

α: 熱膨張係数 F: 重量分率
K: 体積弾性率 ρ: 密度

50

【 0 0 2 9 】

つぎに、得られた焼結体 1 ~ 6 について、5 0 (3 2 3 K °)、1 0 0 (3 7 3 K °)、1 5 0 (4 2 3 K °)、2 0 0 (4 7 3 K °)、2 5 0 (5 2 3 K °)、3 0 0 (5 7 3 K °)、3 5 0 (6 2 3 K °)、4 0 0 (6 7 3 K °)、4 5 0 (7 2 3 K °)、5 0 0 (7 7 3 K °)、5 5 0 (8 2 3 K °)、6 0 0 (8 7 3 K °)、6 5 0 (9 2 3 K °)、7 0 0 (9 7 3 K °)、7 5 0 (1 0 2 3 K °)、8 0 0 (1 0 7 3 K °) の線膨張係数をそれぞれ調べ、その結果を、Ametek社のMoribudenam-Copper Composite AMC3169のカタログに記載の文献値を対比して図 8 に示した。

【 0 0 3 0 】

図 8 に示すように、Cu : Mo=7:3である焼結体 2 は、温度が上昇しても熱膨張率が上がらなかったが、同じ質量比を持つAmetek社のものは、温度の上昇とともに熱膨張率が上がっている。

10

すなわち、本発明の製造方法によれば、モリブデンの配合量を減らしても、熱安定性を備えた銅 - モリブデン複合材料とできることがわかる。

【 0 0 3 1 】

キセノンフラッシュアナライザー (NETZSCH製LFA447 Nanoflash) を用い、レーザーフラッシュ法により焼結体 1 ~ 3 の熱伝導率をそれぞれ調べ、その結果をCu及びMoの文献値 (日本機械学会編 : 伝熱工学資料 改定第 5 版 (2009) 281-282) とともに、図 9 に示した。

【 0 0 3 2 】

図 9 から各焼結体は、以下の有効熱伝導率の下限を示す推定式とほぼ一致することがわかった。

20

すなわち、このことから、本発明の複合材料は、低熱膨張率を有しつつも十分な熱伝導率を有することがわかる。有効熱伝導率の下限を示す理由は、熱伝導率特性で優れる銅が分散されており、この特性に劣るモリブデンが組織全体で連結された状態であるためである。

【 0 0 3 3 】

【 数 2 】

$$\lambda = \lambda_{Mo} \cdot \lambda_{Cu} / (\lambda_{Cu} \cdot V_{Mo} + \lambda_{Mo} \cdot V_{Cu})$$

λ : 熱伝導率、 V : 体積分率

30

【 0 0 3 4 】

焼結体 1 ~ 4 について、マツザワ社ピッカース硬さ試験機VMT-7を用い、荷重 1 9 6 . 1 N、保持時間 : 1 5 secでピッカース硬さを測定し、その結果を図 1 0 に示した。

【 0 0 3 5 】

図 1 0 に示すように、ピッカース硬さは、Moの割合が増加するにつれて、複合則に比べて大きくなることがわかる。

40

すなわち、Moの増加に伴い、Moの微細粒子によって形成されたネットワーク領域の厚みが増加し、ネットワーク領域が、ピッカース圧子の押し込みを抑制したものと考えられる。

【 0 0 3 6 】

熱処理前 (TMA前) の焼結体 1 ~ 3、焼結体 5、6 と、8 0 0 の熱処理後 (TMA後) の焼結体 1 ~ 3、焼結体 5、6 のそれぞれについて、ピッカース硬さを調べ、その結果を図 1 1 に示した。

【 0 0 3 7 】

図 1 1 に示すように、焼結体 1 ~ 3 は、熱処理前後でピッカース硬さに、ほとんど変化

50

が無いのに比べ、Cu単体では、熱処理後に硬さが低下している。この原因は、Cuが熱処理により、粒成長が起こったためと考えられる。焼結体1～3は、分散した銅領域で結晶粒成長が起こっても、高温安定性と硬度に優れるネットワーク状のモリブデンにより圧子の押し込みを抑制することができ硬度低下が起こらないと考えられる。

【0038】

焼結体1～3及び焼結体5, 6について、相対密度を調べ、その結果を表1に示した。

【表1】

| | 相対密度(%) |
|---------------|---------|
| 焼結体1 (Mo20%) | 99.6 |
| 焼結体2 (Mo30%) | 98.9 |
| 焼結体3 (Mo40%) | 99.1 |
| 焼結体5 (Cu100%) | 97.4 |
| 焼結体6 (Mo100%) | 78.5 |

10

【0039】

上記表1から、本発明の製造方法で得られた銅 - モリブデン複合材料は、相対密度が100%に近く、空隙が少ないことがよくわかる。

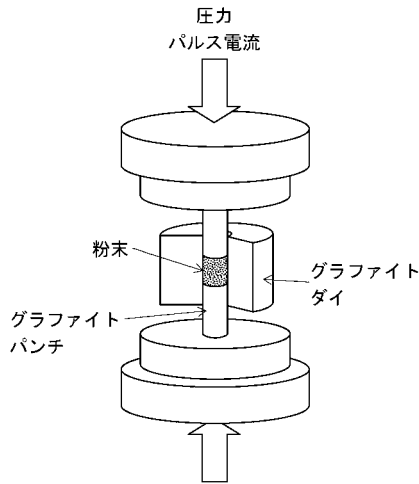
【産業上の利用可能性】

【0040】

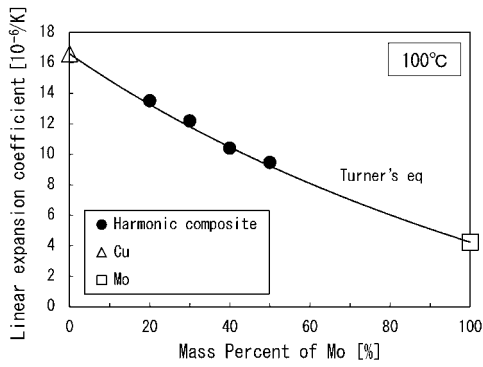
本発明の銅 - モリブデン複合材料は、例えば、電子機器のヒートシンク(放熱板)などに用いることができる。

20

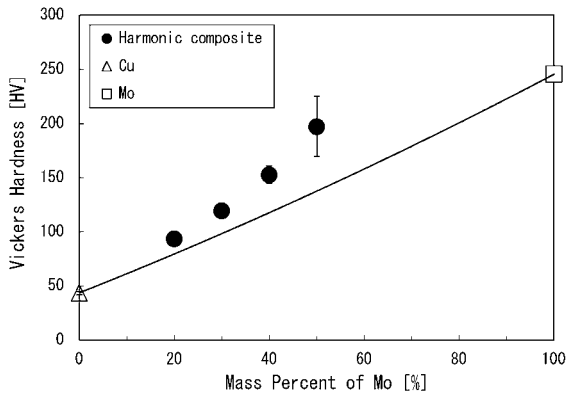
【 図 3 】



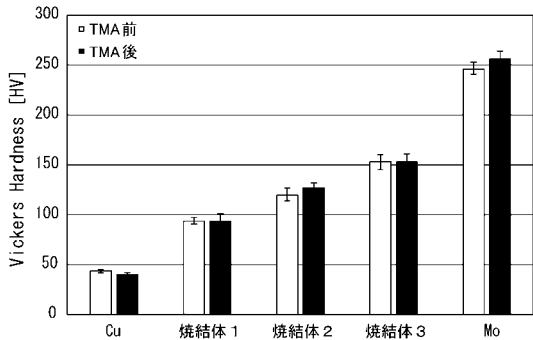
【 図 7 】



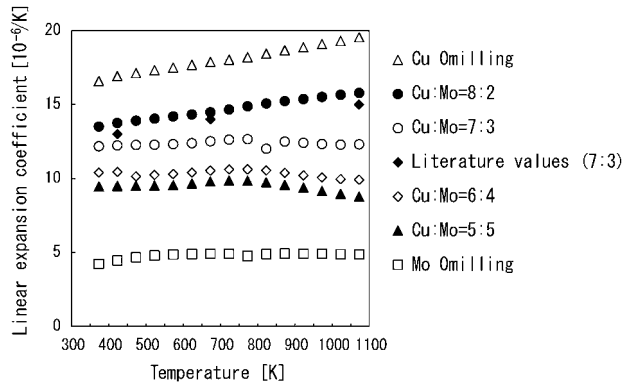
【 図 1 0 】



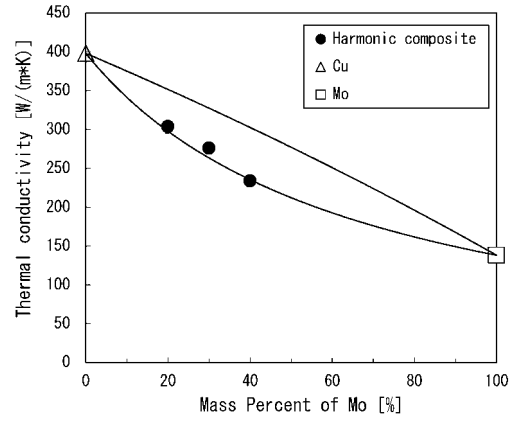
【 図 1 1 】



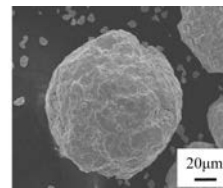
【 図 8 】



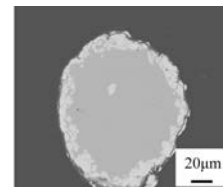
【 図 9 】



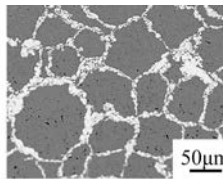
【 図 1 】



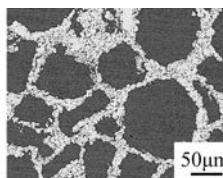
【 図 2 】



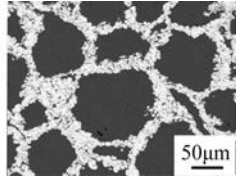
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用申請有り 粉体粉末冶金協会講演概要集 平成26年度秋季大会 Abstracts of Autumn Meeting of the Japanese Society of Powder and Powder metallurgy, 2014 発行日:平成26年10月29日 発行者:一般社団法人 粉体冶金協会 [刊行物等] 一般社団法人 粉体冶金協会主催の平成26年度秋季大会(第114回講演大会にて平成26年10月31日にOHPにて公開した。 [刊行物等] 2014年先端複合材料研究センターシンポジウム講演資料集 発行日:平成26年11月21日 発行者:同志社大学 [刊行物等] 同志社大学 先端複合材料研究センター 2014年度末研究発表会資料No.1 発行日:平成27年2月28日

Fターム(参考) 4K018 AA04 AA22 AC03 BA02 BA09 BB04 BC08 BC12 BC16 CA02
EA21 KA32 KA62 KA63 KA70