

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5181169号  
(P5181169)

(45) 発行日 平成25年4月10日(2013.4.10)

(24) 登録日 平成25年1月25日(2013.1.25)

(51) Int. Cl. F I  
**CO1B 31/02 (2006.01)** CO1B 31/02 IO1Z  
**CO1B 31/04 (2006.01)** CO1B 31/02 IO1F  
 CO1B 31/04 IO1Z

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-349749 (P2005-349749)	(73) 特許権者	504180239 国立大学法人信州大学 長野県松本市旭三丁目1番1号
(22) 出願日	平成17年12月2日(2005.12.2)	(74) 代理人	100077621 弁理士 綿貫 隆夫
(65) 公開番号	特開2007-153657 (P2007-153657A)	(74) 代理人	100092819 弁理士 堀米 和春
(43) 公開日	平成19年6月21日(2007.6.21)	(72) 発明者	宋 星武 長野県長野市若里4-17-1 国立大学 法人信州大学工学部内
審査請求日	平成20年10月8日(2008.10.8)	(72) 発明者	杉本 公一 長野県長野市若里4-17-1 国立大学 法人信州大学工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属複合材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メソフェーズピッチにカーボンナノファイバーが混入され、メソフェーズピッチが連続多孔質構造体に形成されると共に、該連続多孔質構造体が不活性ガス下1000 ~ 3000の温度範囲で加熱されて炭化または黒鉛化され、該炭化もしくは黒鉛化された連続多孔質構造体の連続孔内に金属が連続孔の内壁と密着した状態で充填されていることを特徴とする金属複合材料。

【請求項2】

前記金属がアルミニウム、錫、亜鉛、銅もしくはこれらの合金であることを特徴とする請求項1記載の金属複合材料。

【請求項3】

前記連続多孔質構造体の壁の厚み内に、壁表面に突出することなく前記カーボンナノファイバーが封止込められていることを特徴とする請求項1または2記載の金属複合材料。

【請求項4】

前記メソフェーズピッチが、縮合多環式炭化水素またはこれを含有する物質をフッ化水素・三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られたメソフェーズピッチであることを特徴とする請求項1~3いずれか1項記載の金属複合材料。

【請求項5】

前記メソフェーズピッチに、前記カーボンナノファイバーが20wt%以下混入されていることを特徴とする請求項1~4いずれか1項記載の金属複合材料。

## 【請求項 6】

メソフェーズピッチとカーボンナノファイバーとを混合する混合工程；

メソフェーズピッチを固化する時のガス発生量を抑制するために、該混合工程で混合された材料を不活性ガス下 370 ~ 470 の温度で加熱し、メソフェーズピッチを溶融してガスを発生させ、余分なガスを除去する前加熱工程；

該前加熱工程で加熱処理された材料を冷却する冷却工程；

該冷却工程で冷却された材料を不活性ガスによる加圧下で加温してメソフェーズピッチを発泡させ、固化させる後加熱工程；

を含む連続多孔質構造体を製造する工程と、

該連続多孔質構造体を不活性ガス下 1000 ~ 3000 の温度で加熱して炭化または黒鉛化させ、炭化または黒鉛化した連続多孔質構造体を製造する工程と、

該炭化または黒鉛化した連続多孔質構造体の連続孔内に金属を連続孔の内壁と密着する状態に充填する工程とを含むことを特徴とする金属複合材料の製造方法。

10

## 【請求項 7】

前記連続孔内に金属を充填する工程において、前記連続多孔質構造体を、不活性ガス雰囲気中で、前記金属の融点以上の温度に予備加熱し、一方で、金型を、前記金属の融点以下の温度に加熱しておき、該金型のキャビティ内に該予備加熱した連続多孔質構造体を収納し、次いで該金型のキャビティ内に、融点以上の温度に加熱して溶融した溶融金属を充填すると共に、キャビティ内の該溶融金属を加圧し、該溶融金属を該連続多孔質構造体の連続孔内に充填することを特徴とする請求項 6 記載の金属複合材料の製造方法。

20

## 【請求項 8】

前記金型の底板を多孔質セラミック板で形成することを特徴とする請求項 7 記載の金属複合材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、金属複合材料およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

カーボンナノファイバー（カーボンナノチューブ等のナノファイバー：以下 CNF という）は優れた機械的特性、熱伝導性、および電気伝導性を有するため、ナノテクノロジーを代表する新機能材料として、エレクトロニクスや医療など、様々な分野での利用が期待されている。複合材料のフィラーとしての利用は従来の炭素繊維と比較して少量の添加で諸特性を改善するため、種々の母材（樹脂、ゴム、金属、セラミックス、炭素など）に CNF を添加した先進複合材料の開発が進められている。

30

## 【0003】

樹脂材料として、ナフタレン等の縮合多環式炭化水素またはこれを含有する物質をフッ化水素・三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られたメソフェーズピッチ（三菱瓦斯化学株式会社製：製品名 AR：以下 AR という）が知られている（特開 2003 - 286019）。AR（Aromatic Resin）は、組成変動の多い石油タール、石炭タールを原料とする従来のメソフェーズピッチでは混入が避け難い不純物も極めて少なく、易黒鉛化性炭素材料の理想的な前駆体である。また、ある温度域（600 程度）に加熱するとガスが発生し、同時に粘度が上昇し、固化することで連続多孔質構造体となる。このフォームは非常に黒鉛化性が高く、優れた熱伝導性が期待できる。

40

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

発明者らは先に、上記化学合成されたメソフェーズピッチ（AR）中に CNF を添加し、黒鉛化処理を施すことで、熱伝導性に優れた炭素または黒鉛により CNF を結合させた C / CNF フォーム（多孔質体）を検討した。この多孔質体によれば、CNF が混入する

50

ことによって、熱伝導性に優れる多孔質体が提供される。

しかしながら、さらなる熱伝導率に優れた複合材料の開発が望まれている。

本発明は、多孔質体の連続孔内に金属を充填することによって、さらに熱伝導率を向上させた金属複合材料およびその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に係る金属複合材料は、メソフェーズピッチにカーボンナノファイバーが混入され、メソフェーズピッチが連続多孔質構造体に形成されると共に、該連続多孔質構造体が不活性ガス下1000～3000の温度範囲で加熱されて炭化または黒鉛化され、該炭化もしくは黒鉛化された連続多孔質構造体の連続孔内に金属が連続孔の内壁と密着した状態で充填されていることを特徴とする。

10

前記金属がアルミニウム、錫、亜鉛、銅もしくはこれらの合金であることを特徴とする。

また、連続多孔質構造体の壁の厚み内に、壁表面に突出することなく前記カーボンナノファイバーが封止込められていることを特徴とする。

【0006】

また、前記メソフェーズピッチが、縮合多環式炭化水素またはこれを含有する物質をフッ化水素・三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られたメソフェーズピッチであることを特徴とする。

また、前記メソフェーズピッチに、前記カーボンナノファイバーが20wt%以下混入されていることを特徴とする。

20

【0007】

本発明に係る金属複合材料の製造方法は、

メソフェーズピッチとカーボンナノファイバーとを混合する混合工程；

メソフェーズピッチを固化する時のガス発生量を抑制するために、該混合工程で混合された材料を不活性ガス下370～470の温度で加熱し、メソフェーズピッチを溶融してガスを発生させ、余分なガスを除去する前加熱工程；

該前加熱工程で加熱処理された材料を冷却する冷却工程；

該冷却工程で冷却された材料を不活性ガスによる加圧下で加温してメソフェーズピッチを発泡させ、固化させる後加熱工程；

30

を含む連続多孔質構造体を製造する工程と、該連続多孔質構造体を不活性ガス下1000～3000の温度で加熱して炭化または黒鉛化させ、炭化または黒鉛化した連続多孔質構造体を製造する工程と、該炭化または黒鉛化した連続多孔質構造体の連続孔内に金属を連続孔の内壁と密着する状態に充填する工程とを含むことを特徴とする。この製造方法によれば、前加熱処理された材料を冷却する工程を経て余分なガスを除去し、発泡しているので気孔径の揃った連続多孔質構造体を製造でき、この連続孔内に金属を充填することによって、熱伝導率を向上させた金属複合材料を製造できる。

また、前記連続孔内に金属を充填する工程において、前記連続多孔質構造体を、不活性ガス雰囲気中で、前記金属の融点以上の温度に予備加熱し、一方で、金型を、前記金属の融点以下の温度に加熱しておき、該金型のキャビティ内に該予備加熱した連続多孔質構造体を収納し、次いで該金型のキャビティ内に、融点以上の温度に加熱して溶融した溶融金属を充填すると共に、キャビティ内の該溶融金属を加圧し、該溶融金属を該連続多孔質構造体の連続孔内に充填することを特徴とする。

40

また、前記金型の底板を多孔質セラミック板で形成する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、炭化または黒鉛化した連続多孔質構造体の連続孔内に金属が連続孔の内壁と密着した状態で充填されているので、熱伝導率に優れ、半導体チップのヒートシンク等の放熱材料として好適に用いることのできる金属複合材料を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

## 【 0 0 0 9 】

以下本発明における最良の実施の形態を詳細に説明する。

本発明に係る金属複合材料は、上記のように、メソフェーズピッチにカーボンナノファイバーが混入され、メソフェーズピッチが連続多孔質構造体に形成されると共に、該連続多孔質構造体が不活性ガス下1000 ~ 3000 の温度範囲で加熱されて炭化または黒鉛化され、該炭化もしくは黒鉛化された連続多孔質構造体の連続孔内に金属が充填されていることを特徴とする。

## 【 0 0 1 0 】

また、本発明の金属複合材料の製造方法は、上記のように、  
メソフェーズピッチとカーボンナノファイバーとを混合する混合工程；  
メソフェーズピッチを固化する時のガス発生量を抑制するために、該混合工程で混合された材料を不活性ガス下370 ~ 470 の温度で加熱し、メソフェーズピッチを溶解してガスを発生させ、余分なガスを除去する前加熱工程；  
該前加熱工程で加熱処理された材料を冷却する冷却工程；  
該冷却工程で冷却された材料を不活性ガスによる加圧下で加温してメソフェーズピッチを発泡させ、固化させる後加熱工程；  
を含む連続多孔質構造体を製造する工程と、  
該連続多孔質構造体を不活性ガス下1000 ~ 3000 の温度で加熱して炭化または黒鉛化して炭化または黒鉛化した連続多孔質構造体を製造する工程と、該炭化または黒鉛化した連続多孔質構造体の連続孔内に金属を連続孔の内壁と密着する状態に充填する工程とを含むことを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

まず、上記連続多孔質構造体について説明する。

メソフェーズピッチは特に限定されるものではないが、縮合多環式炭化水素またはこれを含む物質をフッ化水素・三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られたものを用いることができる。

## 【 0 0 1 2 】

メソフェーズピッチへのCNFの混入量は20wt%以下が好適である。通常、樹脂マトリックスへのCNFの混入量は、40wt%程度まで可能であるが、本実施の形態では、メソフェーズピッチ(AR)が発泡して、CNFが収縮したメソフェーズピッチ(AR)の壁の厚み内に封止込まれるものであるため、20wt%が限界である。CNF含量がこれ以上になると、メソフェーズピッチ(AR)樹脂の発泡性が著しく低下してしまい、好ましくない。CNFの最適の混入量は10wt%以下である。

## 【 0 0 1 3 】

また、連続多孔質構造体の製造方法は、上記熱処理工程を含むことを特徴とする。後加熱工程までの熱処理により得た連続多孔質構造体を、更に不活性ガス下1000 ~ 3000 の温度で加熱することによってメソフェーズピッチを炭化または黒鉛化させた連続多孔質構造体を得ることができる。

## 【 0 0 1 4 】

上記メソフェーズピッチは、縮合多環式炭化水素またはこれを含む物質をフッ化水素・三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られる、三菱瓦斯化学株式会社製の市販のもの(商品名AR)を好適に用いることができる。以下ではこのメソフェーズピッチとして、ARで説明する。

なお、CNFは、昭和電工株式会社製のVGC F(商品名)(平均直径150nm、平均長さ10~20μm)を好適に用いることができる。

## 【 0 0 1 5 】

ARとCNFの混合は、二軸押出機を用いて行うと好適である。ARは常温では固形物であるが、二軸押出機で200程度に加温しながら混合することによって、ARはペースト状化し、これにより混合が可能となる。

二軸押出機で混合された材料は、冷えてペレット状に固化する。

## 【0016】

この固化した材料を、炉中、不活性ガス下で370 ~ 470 の温度で、20分 ~ 30分程度加温する前加熱処理を行う。

この前加熱処理を行うことによって、ARは再溶融し、ガス成分が一部気化して材料中から抜け出る。370 ~ 470 の温度範囲は、ガスが発生し、余分なガスを除去するに好適な温度である。なお、最適には460 前後がよい。

この前加熱処理を行った材料を粉碎して粉状にし、炉中で不活性ガス下で加圧しながら加熱し（後加熱処理）、発泡、固化させる。

加圧の程度により、気孔の大きさを調整することができる。加圧を強くすれば、気孔は小さくなる。加圧力は特に限定されるものではないが、0.25 ~ 5.0 MPa程度が良好である。

10

## 【0017】

後加熱処理は、ARが溶融するが固化はしない300 前後の温度で加熱し、この温度で20 ~ 30分程度保持する1次加熱と、次いでARが固化する600 程度の温度まで昇温し、この温度で20 ~ 30分程度維持する2次加熱との2段階の加熱処理を行うのが好ましい。

## 【0018】

前加熱処理を行っているので、後加熱処理における1次加熱の段階ではほとんど発泡しないが、この溶融状態をしばらく維持することで、粘度が均一化し、2次加熱での発泡状態をさらに均一に行わせることができ、気孔の孔径をより揃ったものにすることができる。

20

なお、例えば600 の温度までゆっくり加熱するなど、熱が確実に伝わるようにすれば、必ずしも後加熱処理で2段階加熱を行わなくともよい。

## 【0019】

上記のようにして得られた連続多孔質構造体を、不活性ガス下1000 ~ 3000 の温度で加熱して焼成することによってメソフェーズピッチを炭化または黒鉛化させた連続多孔質構造体を得ることができる。この焼成工程により、ARは熱収縮して嵩密度が高くなり、圧縮強度が高くなる。また黒鉛化することにより、熱伝導度が向上する。

## 【0020】

本実施の形態では、上記のようにして得られた連続多孔質構造体の連続孔内に、溶融した金属を高圧をかけて充填するのである。この溶融した金属を連続多孔質構造体の連続孔内に充填するには、まず連続多孔質構造体を、別途アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で、充填させる金属の融点以上の温度に予備加熱しておく。一方、金型を、充填させる金属の融点以下の温度に加熱しておき、この金型のキャビティ内に上記予備加熱した連続多孔質構造体を素早く収納し、次いで金型キャビティ内に、高温で溶融した溶融金属を充填すると共に、押圧ピストンでキャビティ内を加圧し、溶融金属を連続多孔質構造体の連続孔内に充填するようにして行える（高圧鋳造法）。

30

## 【実施例】

## 【0021】

マトリクス樹脂として、メソフェーズピッチであるAR（Aromatic Resin）を用い、このARにフィラーとして気相成長炭素繊維のVGCF（平均直径150 nm、平均長さ10 ~ 20 μm：昭和電工株式会社製）を10 wt %添加し、二軸押出機により混練りした。

40

固化成形時のガス発生量を抑制するため、上記混合材料を炉中、不活性ガス（アルゴン）雰囲気中、460 で30分間、前加熱処理を行った。図1は一連の温度プロファイルを示す。この前加熱処理により、ARはその温度域までに発生するガスを出しながら溶融した。

## 【0022】

冷却後、固化した材料を粉碎機により粉碎した。

この粉碎した材料12を、図2に示す加熱炉10に収容し、後加熱処理を行った。加熱

50

炉10内にはArガスを導入し、加熱炉10内を3MPaのアルゴンガス雰囲気とした。ヒーター14により加熱炉10内を、図1に示す温度プロファイルにより加熱した。すなわち、炉内温度が290 となる1次加熱により20分間加熱し、次いで炉内温度が600 となる2次加熱により20分間加熱し、冷却して連続多孔質構造体を得た。なお、図2において、16は圧力計、18は圧力逃がし弁である。1次加熱の際には加熱炉10内の圧力はわずかしか上昇しないが、2次加熱の際にはARが発泡してガスが発生することにより炉内圧力は上昇する。その際、ガスが圧力逃がし弁18から放出されるので、加熱炉10内は一定の圧力に維持される。

なお、比較例として、ARにVGCFを混入しなかったものとVGCFを10wt%混入したものを共に前加熱処理を行わず後加熱処理のみで作製した多孔質体とARにVGCFを混入しないで前加熱処理と後加熱処理を行った多孔質体のサンプルを作製した。

10

## 【0023】

図3は、ARとVGCF(10wt%)とを二軸押出機で混練りした後の混合材料の表面のSEM写真である。図3から明らかなように、VGCFはほぼ均一にAR中に混入されている。VGCFの端部はAR表面から露出している。

## 【0024】

図4は、AR中にVGCFを10wt%混入し、図1に示す温度プロファイルで、460 の前加熱処理、290 の1次加熱、600 の2次加熱を行い、さらに1000 で焼成処理を行い、一部を破断して破断面を露出させたサンプルのSEM写真を示す。図4から明らかに、VGCFは、破断面において露出しているが、サンプルの表面には露出しておらず、気孔の壁の厚み内に封止込められている。

20

## 【0025】

図5は、VGCFの混入の有り、無し、前加熱処理の有り、無しで、600 の後加熱処理により作製したサンプルの表面のSEM写真である。

図5(a)、(b)に示すように、VGCFが混入されていないものは、前加熱処理(460 )の有無によって、気孔の大きさにそれほど変化はなく、また大きさもほぼ揃っている。なお、SEM写真で、白いリング状の部位は気孔の縁部、灰色の部分は気孔内の壁表面、黒い部分は連続孔部分となっている。

## 【0026】

一方、ARにVGCFを混入(10wt%)すると、前加熱処理の無いものは、図5(c)に明らかなように、気孔が大きく、またその大きさが不揃いであるが、前加熱処理(460 )を行ったものは、図5(d)に示すように、気孔径は小さく、かつその径はほぼ一様となった。これは、前加熱処理によりフォーム作製時にその温度域(460 )までのガス発生が抑制され、かつ熱重合によってARが高分子量化し、固化が低温側で生じたためと考えられる。

30

## 【0027】

図6は、図5に示すサンプルをさらに3000 の温度で不活性ガス雰囲気中、大気圧下で焼成処理し、ARの部位を黒鉛化させたサンプルの表面のSEM写真である。

図6(a)、(b)に示すように、VGCFを含まないものは前加熱処理の有無によっても気孔の大きさにそれほどの変化はなく、また大きさも揃っている。また、3000 で黒鉛化処理を施すことによってC/VGCFフォームは熱収縮に伴い架橋部(壁部)が細く、気孔率が高いものとなっている。

40

## 【0028】

一方、ARにVGCFを混入(10wt%)したものは、図5に示すと同様に、前加熱処理の無いものは、図6(c)に明らかなように、気孔が大きく、またその大きさが不揃いであるが、前加熱処理(460 )を行ったものは、図6(d)に示すように、気孔径は小さく、かつその径はほぼ一様となった。また、3000 で黒鉛化処理を施すことによってC/VGCFフォームは熱収縮に伴い架橋部(壁部)が細く、気孔率が高いものとなっている。

## 【0029】

50

図7は、架橋部（壁部）の状態を示すSEM写真で、図8は図7の拡大SEM写真である。

図7(a)、図8(a)は、VGCF 0 wt%、すなわち、ARのみのもので、460 前加熱処理、600 後加熱処理、次いで3000 で黒鉛化処理を施したものであり、SEM写真から明らかなように、壁部に大きな亀裂が存在する。一方、図7(b)、図8(b)は、ARにVGCFを10 wt%混入、460 前加熱処理、600 後加熱処理、次いで3000 で黒鉛化処理を施したものであり、SEM写真から明らかなように、壁部の亀裂は小さく、かつ数も少なくなっている。これはVGCFが混入されたことにより、壁部の強度が増したからと考えられる。

#### 【0030】

図9は、VGCF混入の有り無し、前加熱処理（460）の有無によりAR/VGCFフォーム（共に圧力3MPa、後加熱処理温度600）のサンプル、およびこれらを1000 で炭素化処理を施したC/VGCFフォームの圧縮強さと嵩密度を示す。嵩密度は各棒グラフの上に数値で示されている。

図9から明らかなように、460 で前加熱処理を施すことによって、嵩密度および圧縮強さが高くなること、また1000 で炭素化処理を施すことによってその圧縮強度はさらに2倍程度高くなることわかる。これは前加熱処理によるフォームの高密度化、および炭素化処理（焼成）を施すことでフォームが熱収縮により高密度化したためと考えられる。また、VGCF混入のもので前加熱処理を施したものは、嵩密度および圧縮強度ともにさらに高くなっている。

なお、VGCF混入のもので前加熱処理を施したものは、熱伝導性も向上した。これは、フォームが高密度化し、VGCFがその壁の厚み内に高密度に凝集しているからと考えられる。

#### 【0031】

図10に、1000 で炭素化、3000 で黒鉛化処理を施した各C/VGCFフォームのラマンスペクトルと、ラマンスペクトルから計算されたR値を示す。C(AR)-1000 とは、ARのみの600 発泡処理、次いで1000 で炭化処理を施したものの、C(AR)/VGCF 10 wt% - 1000 とは、ARに10 wt%のVGCFを混入し、600 で発泡処理、次いで1000 で炭化処理を施したものである。C(AR)-3000 とは、ARのみの600 発泡処理、次いで3000 で黒鉛化処理を施したものの、C(AR)/VGCF 10 wt% - 3000 とは、ARに10 wt%のVGCFを混入し、600 で発泡処理、次いで3000 で黒鉛化処理を施したものである。

また、R値はDバンド $1360\text{ cm}^{-1}$ のGバンド $1580\text{ cm}^{-1}$ に対する比から計算される。

#### 【0032】

図10より、熱処理温度の上昇、およびVGCFが添加されたことにより黒鉛化が促進されたことがわかる（R値が小さくなる）。このような結果は、線膨張率の異なるARとVGCFが混ざって黒鉛化されることによりフォーム内部にストレスが発生したことからもたらされたと考えられる。

なお、X線回折の結果、2000 以上の熱処理によりフォームの $d_{002}$ は急激に減少し、3000 の黒鉛化処理により非常に高い黒鉛化構造に変化し、黒鉛に準ずる高い熱伝導率が得られる。

#### 【0033】

次に、上記のようにして得た連続多孔質構造体（黒鉛化多孔質体）の連続孔内に熔融金属を充填する手段の1つとして、高圧鑄造充填方法を図11により説明する。

本実施例では、上記のようにして得られた連続多孔質構造体の連続孔内に、熔融アルミニウムを高圧をかけて充填した。

まず、黒鉛化多孔質体20を、別途アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で、例えば充填させる金属をアルミニウムとし、アルミニウムの融点以上の温度、例えば750 に予備加熱しておく。一方、金型22を、アルミニウムの融点以下の温度、例えば350 に加熱

10

20

30

40

50

しておき、この金型 22 のキャビティ内に上記予備加熱した黒鉛化多孔質体 20 を素早く収納し、次いで金型 22 のキャビティ内に、例えば 750 程度の高温で溶融したアルミニウム 24 を充填すると共に、押圧ピストン 26 でキャビティ内の溶融アルミニウムを約 100 MPa の高圧で加圧し、溶融アルミニウムを黒鉛化多孔質体 20 の連続孔内に充填した。金型 22 の底板 23 を多孔質セラミック板で形成することによって、黒鉛化多孔質体 20 の連続孔内の空気は底板 23 の孔から下方に逃げ、これにより、黒鉛化多孔質体 20 の連続孔は溶融アルミニウムにより満たされる。冷却後、底板 23 と共に金属複合材料を取り出した。

【0034】

図 12 は、AR に 10 wt% の CNF (VGCF) を混入して、460 の前加熱処理、600 の後加熱処理を施して形成したプリフォームを、さらに 3000 で加熱して黒鉛化して黒鉛化多孔質体を形成し、この黒鉛化多孔質体の連続孔内に、上記のように 100 MPa の高圧下でアルミニウムを充填した金属複合材料のサンプルの断面の SEM 写真である。図 12 (b)、(c) は、図 12 (a) の拡大図である。

図 12 に示すように、黒鉛化多孔質体の連続孔内にアルミニウムがきれいに充填された金属複合材料が得られた。連続孔の内壁とアルミニウムとの密着性も良好である (図 12 (c))。

【0035】

なお、アルミニウムは、JISAC3A に規定するアルミニウムを用いた。

図 13 に、アルミニウムを充填した金属複合材料全体に対する CNF (VGCF) の混入量 (vol%) と、金属複合材料の熱伝導率との関係を示す。JISAC3A に規定するアルミニウムの熱伝導率は 121 W/m・K である。CNF の混入量により熱伝導率を調整することができる。また、図 13 からわかるように、CNF を 1.5 vol% 以上混入させることにより金属アルミニウム単体よりも大きな熱伝導率を有する金属複合材料を製造することができる。黒鉛化した AR および CNF 自体も高い熱伝導率を有し、また、上記のように、CNF が黒鉛化した AR の壁内に封止こめられていることから、CNF を増加させると、次第にアルミニウム単体の場合よりも高い熱伝導率を示すようになる。

【0036】

表 1 は、上記のようにして得られた金属複合材料の容積率を示す。

【表 1】

VGCF	C/VGCF (黒鉛化 C)	VGCF	Al
0 wt%	10.37 vol%	0 vol%	89.63 vol%
5 wt%	13.65 vol%	0.61 vol%	86.35 vol%
10 wt%	18.49 vol%	1.68 vol%	81.51 vol%

なお、VGCF における wt% は、AR に対する CNF (VGCF) の混入量 (重量%) を示す。したがって、表 1 は、重量% と、容量% との関係を示してもいる。表 1 と図 13 とから、VGCF が 10 wt% の場合、容積率が約 1.68 vol% であることから、熱伝導率が単体のアルミニウムよりも大きくなる。なお、アルミニウム (Al) の容積率は、上記黒鉛化多孔質体の気孔率にほぼ等しいものであり、高い気孔率の黒鉛化多孔質体となっていることがわかる。

【0037】

図 14 は、AR に 10 wt% の CNF (VGCF) を混入して、460 の前加熱処理、600 の後加熱処理を施して形成したプリフォームを、さらに 3000 で加熱して黒鉛化して黒鉛化多孔質体を形成し、この黒鉛化多孔質体の連続孔内に、上記のように 100 MPa の高圧下で溶融錫を充填した金属複合材料のサンプルの断面の SEM 写真である。図 14 (b)、(c) は、図 14 (a) の拡大図である。

図 14 に示すように、黒鉛化多孔質体の連続孔内に錫がきれいに充填された金属複合材料が得られた。連続孔の内壁と錫との密着性も良好である (図 14 (c))。



また、この錫を充填した金属複合材料の熱伝導率を調べたところ、図13のアルミニウムの場合と同様に、良好な熱伝導率が得られた。なお、錫は、JIS-K8580規定の錫を用いた。

【0038】

なお、アルミニウム、錫以外にも、亜鉛や銅などの金属を充填した金属複合材料とすることができた。

上記のようにして得られた金属複合材料は、優れた熱伝導率を有することから、例えば半導体チップの放熱用のヒートシンク材料などとして好適に用いることができる。また、この金属複合材料は、ARを黒鉛化した黒鉛化炭素、CNF(VGCF)、および金属の複合材料であるから、これらの組成を調整することによって、熱伝導率のほか、線膨張率の調整も行うことが可能となる。したがって、半導体チップに接合して用いるヒートシンクの場合、半導体チップの線膨張率とマッチングした線膨張率のものに調整できるので、半導体チップに熱的歪を与えないヒートシンクとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】本発明における熱処理の温度プロファイルを示す説明図である。

【図2】加熱炉の説明図である。

【図3】ARとVGCFを混合した材料の表面のSEM写真である。

【図4】1000で炭素化処理したサンプルの破断面を示すSEM写真である。

【図5】600で発泡処理した各サンプルの表面のSEM写真である。

【図6】3000で黒鉛化処理した各サンプルの表面のSEM写真である。

【図7】架橋部(壁部)の状態を示すSEM写真である。

【図8】図7の拡大写真である。

【図9】600で発泡処理した各サンプル、および1000で炭素化処理した各サンプルの圧縮強さと嵩密度を示すグラフである。

【図10】各サンプルのラマンスペクトル図である。

【図11】黒鉛化多孔質体に熔融金属を充填する方法の一例を示す説明図である。

【図12】黒鉛化多孔質体にアルミニウムを充填した金属複合材料の断面のSEM写真である。

【図13】黒鉛化多孔質体にアルミニウムを充填した金属複合材料のCNF混入量と熱伝導率との関係を示すグラフである。

【図14】黒鉛化多孔質体に錫を充填した金属複合材料の断面のSEM写真である。

【符号の説明】

【0040】

10 加熱炉

12 材料

14 ヒーター

16 圧力計

18 圧力逃がし弁

20 黒鉛化多孔質体

22 金型

23 底板

24 アルミニウム

26 押圧ピストン

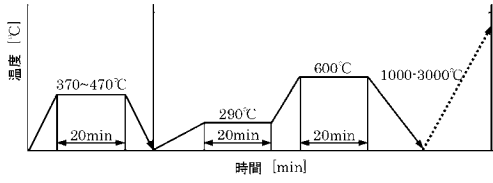
10

20

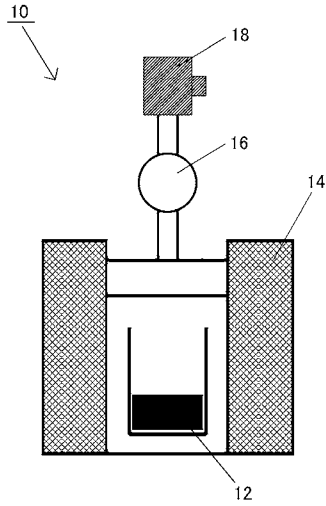
30

40

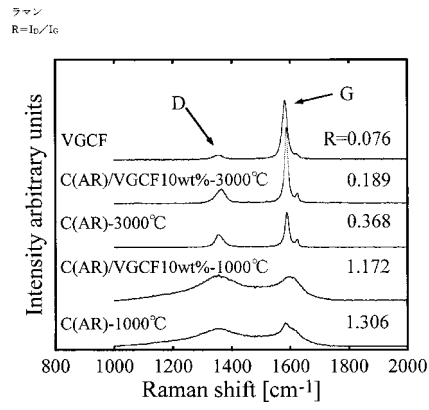
【図1】



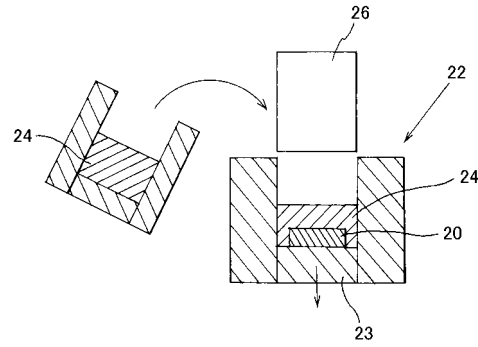
【図2】



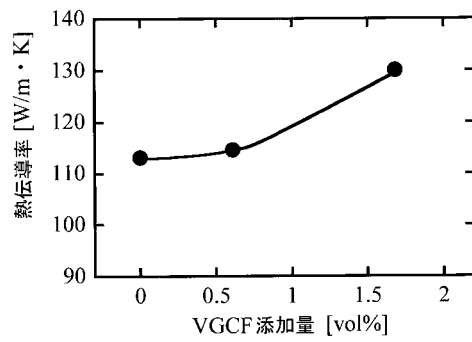
【図10】



【図11】

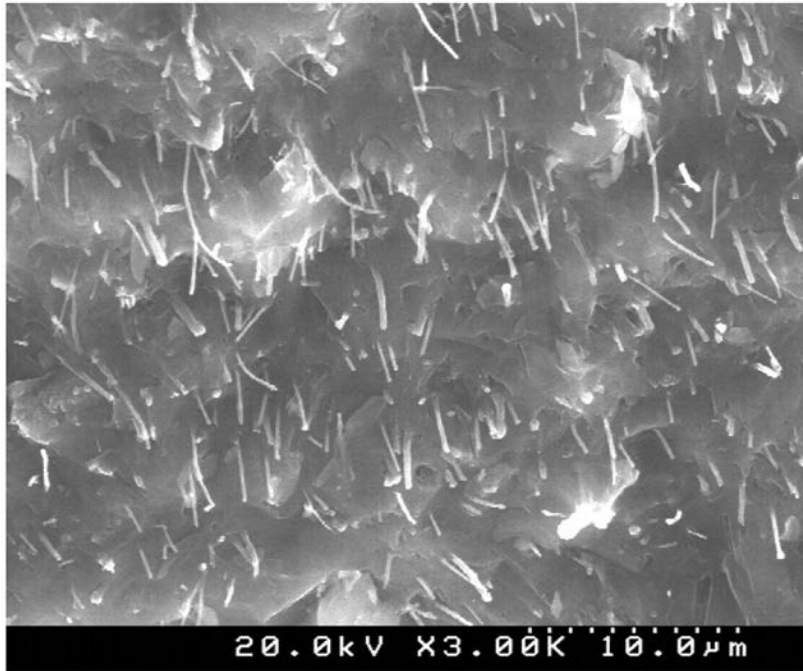


【図13】



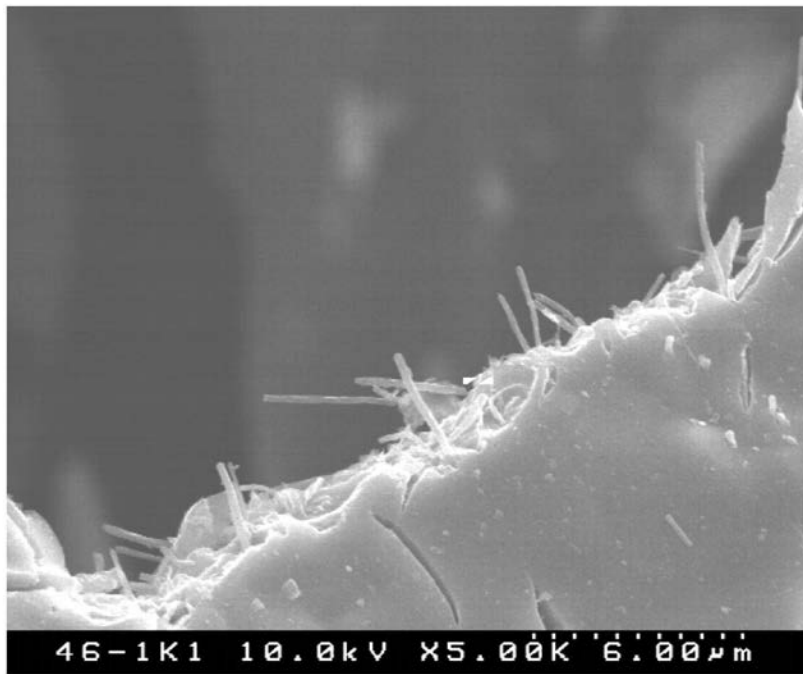
## 【 図 3 】

AR/VGCF10wt% 2軸混練ペレット



## 【 図 4 】

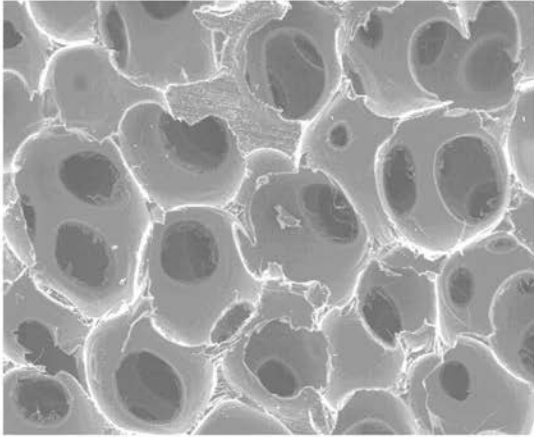
AR/VGCF10wt% preHTT-460°C 1000°C熱処理



【図5】

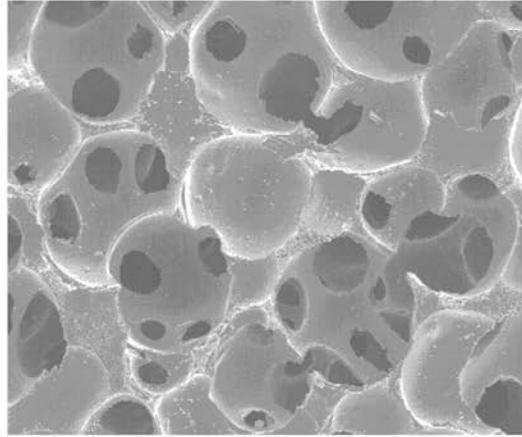
600°C成形

(a)



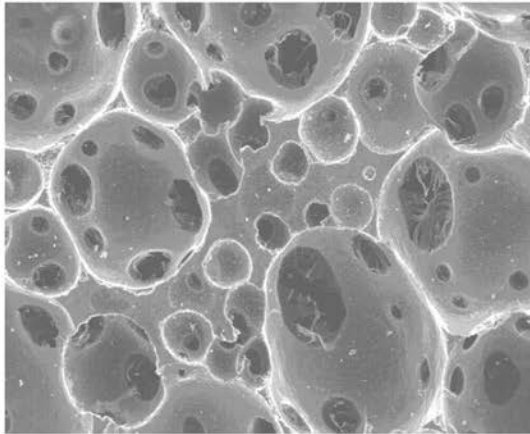
VGCF0wt% 前熱処理無し

(b)



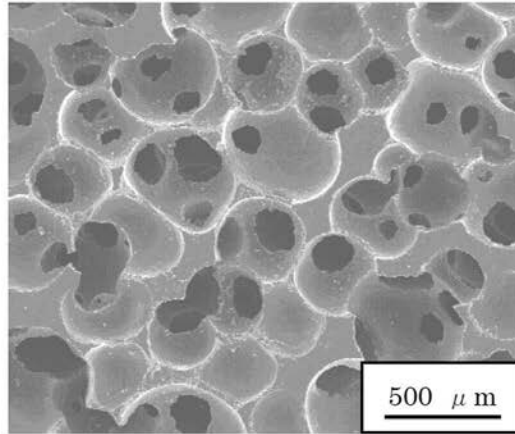
VGCF0wt% 前熱処理有り

(c)



VGCF10wt% 前熱処理無し

(d)

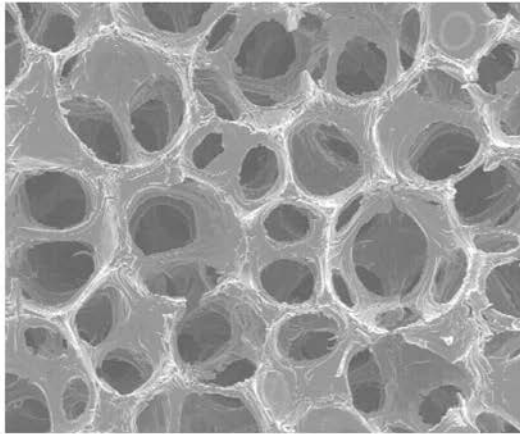


VGCF10wt% 前熱処理有り

【図 6】

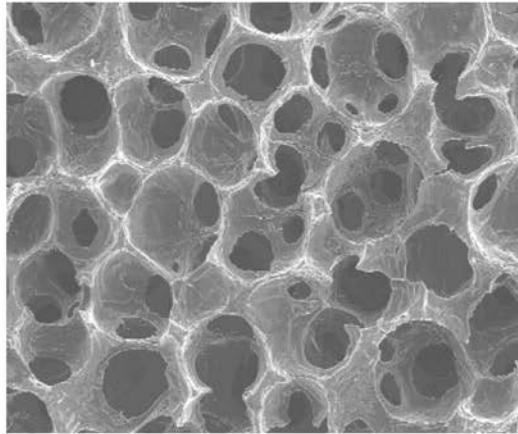
3000℃熱処理

(a)



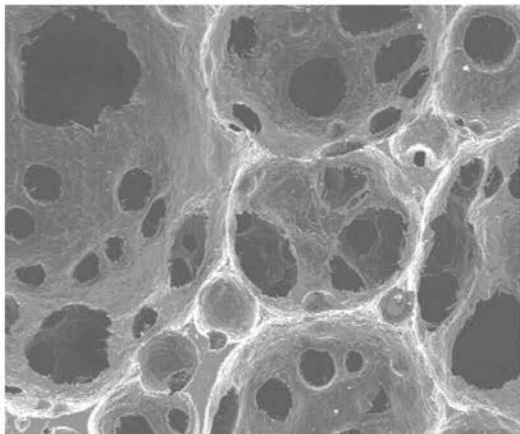
VGCF0wt% 前熱処理無し

(b)



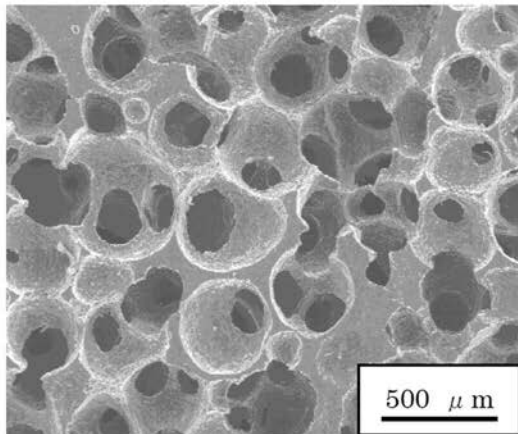
VGCF0wt% 前熱処理有り

(c)



VGCF10wt% 前熱処理無し

(d)



VGCF10wt% 前熱処理有り

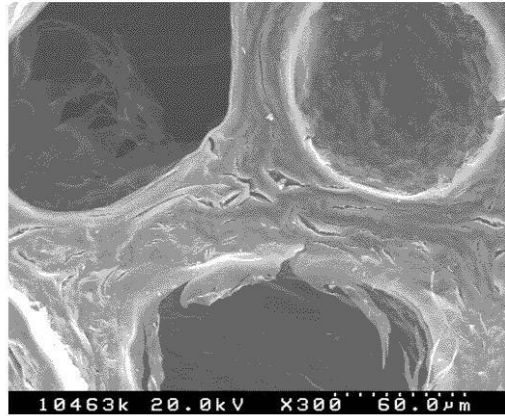
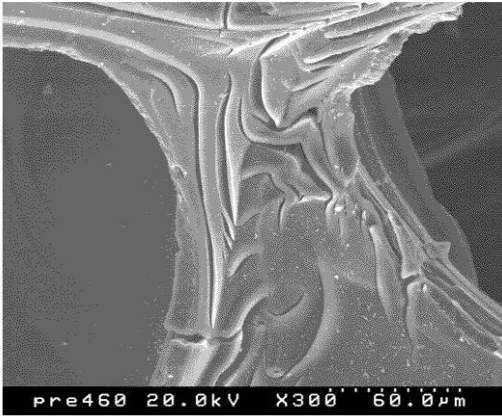
【図7】

3000℃焼成

(a)

(b)

低倍率、架橋部



VGCF0wt% 460℃熱処理

VGCF10wt% 460℃熱処理

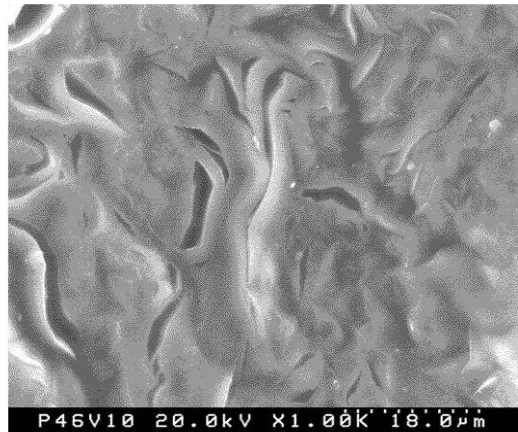
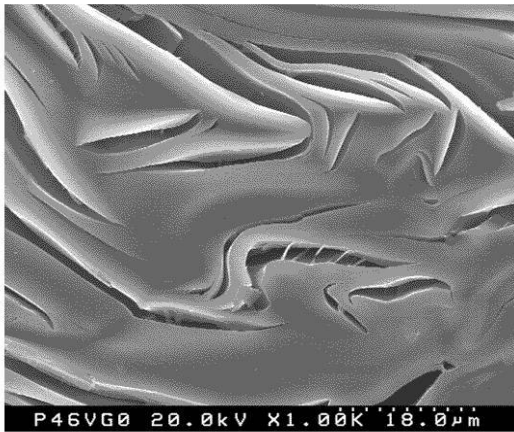
【図8】

3000℃焼成

(a)

(b)

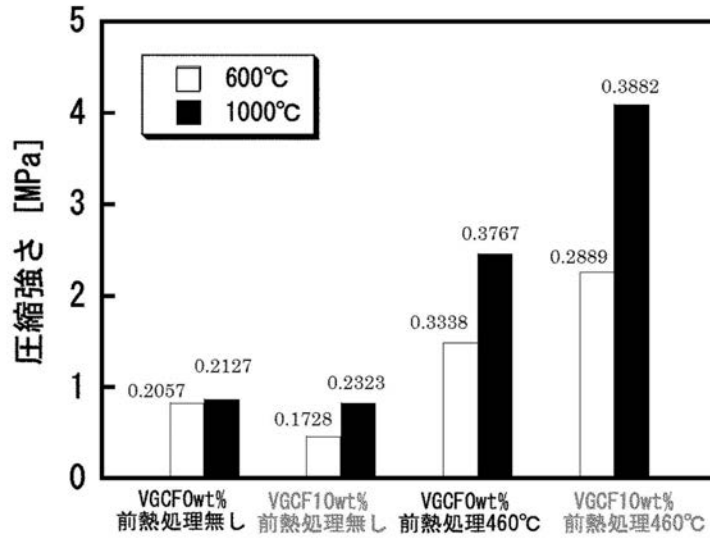
フォーム壁面



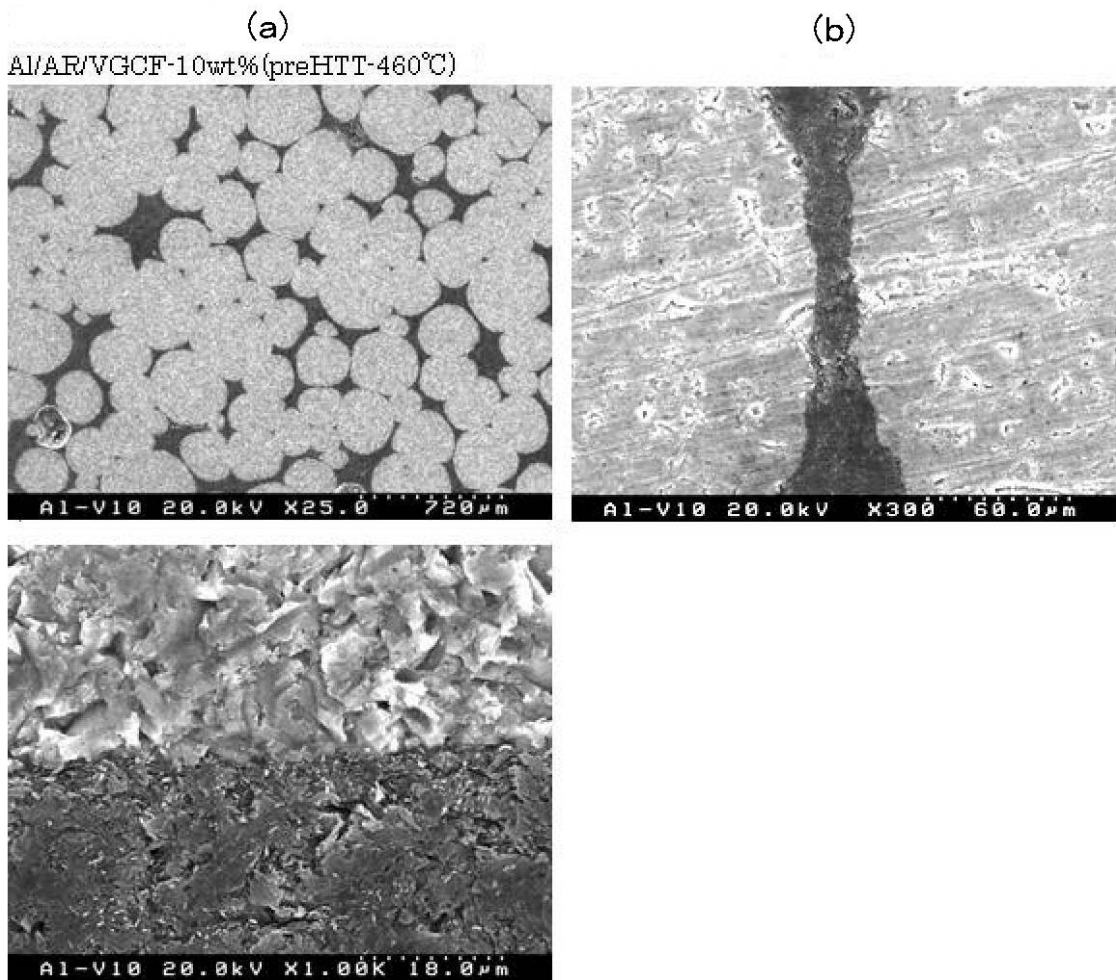
VGCF0wt% 460℃前熱処理

VGCF10wt% 460℃前熱処理

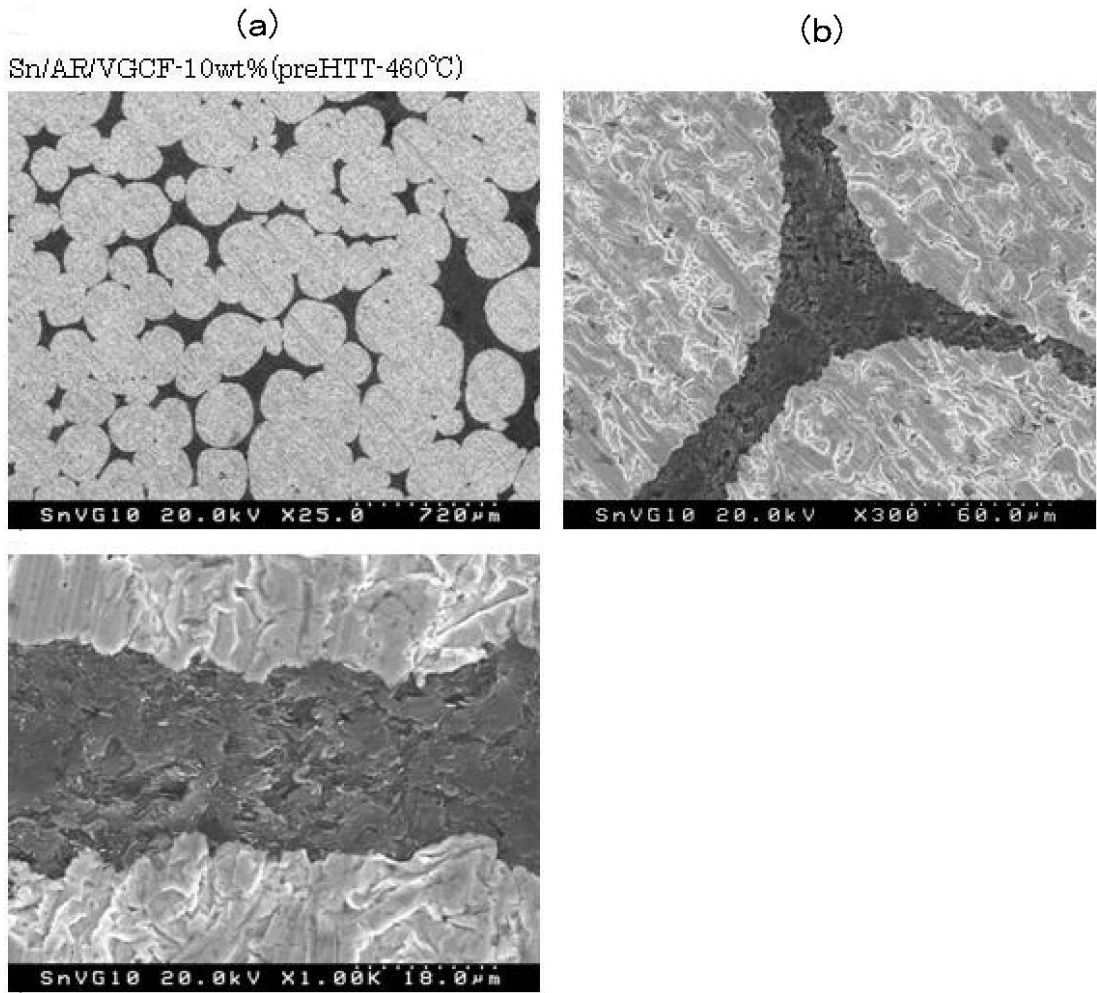
【 図 9 】



【 図 1 2 】



【 図 14 】





---

フロントページの続き

- (72)発明者 二タ村 朝比古  
長野県長野市若里4-17-1 国立大学法人信州大学工学部内
- (72)発明者 小澤 啓太  
長野県長野市若里4-17-1 国立大学法人信州大学工学部内

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 小澤啓太他，連続多孔質構造を有する高黒鉛化性C/CNTフォームの開発，日本材料学会学術講演会講演論文集，2005年 5月21日，Vol.54th，P.86-87  
小澤啓太他，連続多孔質構造を有する高熱伝導性C/CNTプリフォームの開発，日本機械学会北陸信越支部第42期総会・講演会論文集，2005年 3月 9日，Vol.42nd，P.27-28
- (58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)  
C01B 31/00-31/36  
JSTPlus(JDreamII)