

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年2月1日(01.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/024899 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)

7 番地 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内 Saitama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/027616

(22) 国際出願日: 2023年7月27日(27.07.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-121433 2022年7月29日(29.07.2022) JP
特願 2023-120991 2023年7月25日(25.07.2023) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大平 拓実 (ODAIRA Takumi); 〒3640028 埼玉県北本市下石戸7丁目147番地 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内 Saitama (JP). 伊藤 優樹 (ITO Yuki); 〒3640028 埼玉県北本市下石戸7丁目147番地 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内 Saitama (JP). 川▲崎▼ 健一郎 (KAWASAKI Kenichiro); 〒3640028 埼玉県北本市下石戸7丁目147番地 三菱マテリアル株式会社 イノベーションセンター内 Saitama (JP). 牧一誠 (MAKI Kazunari); 〒3640028 埼玉県北本市下石戸7丁目14

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: PURE COPPER MATERIAL, INSULATING SUBSTRATE AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 純銅材、絶縁基板、電子デバイス

(57) Abstract: A pure copper material according to the present invention has a Cu content within the range of 99.9 mass% to 99.999 mass%, while having an average crystal grain size of 10 μm or more in a rolled surface; and if a measurement area of 1 mm^2 or more is measured by means of an EBSD method in steps with measurement intervals of 1 μm and the boundaries at which the misorientation between adjacent pixels is 5° or more are considered as crystal grain boundaries, while excluding the measurement points at which the CI value as obtained by an analysis using a data analysis software OIM is 0.1 or less, the average of angle differences (misorientation angles) between crystals which are adjacent to each other across a crystal grain boundary is 40° or more.

(57) 要約: この純銅材は、Cuの含有量が99.9 mass%以上99.999 mass%以下の範囲内とされ、圧延面における平均結晶粒径が10 μm 以上であり、EBSD法により1 mm^2 以上の測定面積を測定間隔1 μm のステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が5°以上である境界を結晶粒界とした場合に、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) の平均値が40°以上である。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：純銅材、絶縁基板、電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ヒートシンクや厚銅回路等の電気・電子部品に適した純銅材であって、特にパワー半導体などが搭載される絶縁基板に用いられる純銅材、この純銅材を用いた絶縁基板、電子デバイスに関するものである。

本願は、2022年7月29日に、日本に出願された特願2022-121433号及び2023年7月25日に、日本に出願された特願2023-120991号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、ヒートシンクや厚銅回路等の電気・電子部品には、導電性の高い純銅材が用いられている。

最近では、電気・電子機器用部品に用いられる電流量の増大にともない、抵抗発熱が問題となっている。

半導体装置等においては、例えば、セラミックス基板に純銅材を接合し、上述のヒートシンクや厚銅回路を構成した絶縁基板等が用いられている。

[0003] セラミックス基板と純銅材を接合する際には、高温雰囲気中で加圧処理を行うため、純銅材の結晶粒径の粗大化や不均一な成長によって、接合不良や外観不良、検査工程での不具合を起こすことがある。

この問題点を解決するために、純銅材には、熱処理後においても、結晶粒径の変化が少なく、かつその大きさが均一であることが求められている。

[0004] そこで、例えば特許文献1、2には、純銅材において結晶粒の成長を抑制する技術が提案されている。

この特許文献1においては、Sを0.0006～0.0015wt%含有することにより、再結晶温度以上で熱処理しても、一定の大きさの結晶粒に調整可能であると記載されている。

また、特許文献2においては、Caを含有するとともに、Caの含有量と

O, S, Se, Teの合計含有量との比を規定することにより、800℃で熱処理しても結晶粒の粗大化を抑制可能とされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平06-002058号公報

特許文献2：国際公開第2020/203071号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、特許文献1、2においては、組成を規定することによって結晶粒の粗大化を抑制する構成とされているが、熱処理条件等によっては、結晶粒の粗大化や結晶粒径のバラつきを十分に抑制することができないおそれがあった。

特に、セラミックス基板と銅板とを強固に接合する際には、セラミックス基板と銅板とを積層方向に一定の圧力で加圧した状態で高温の熱処理を行うことになる。このとき、純銅板においては、結晶粒が不均一に成長し易く、結晶粒の粗大化や不均一な成長によって、接合不良や外観不良、検査工程での不具合を起こすことがある。

[0007] この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、熱処理後においても結晶組織の変化が少なく、かつ、結晶粒径のバラつきが抑制されて均一な結晶組織を得ることができる純銅材、この純銅材を用いた絶縁基板、電子デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] この課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討した結果、熱処理時の結晶粒の粗大化及び結晶粒径のバラつきを抑制するためには、材料の内部の「結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差」を制御することが重要であることが明らかとなった。

熱処理時には結晶粒の成長が起きるが、この結晶粒の成長には駆動力とな

るものが必要である。結晶粒の成長の駆動力としては、結晶粒界や粒内のひずみが挙げられる。これらの結晶粒の成長の駆動力となり得るものが材料内に均一に存在していないと、結晶粒の成長に偏りが発生してしまい、局所的な粗大化や混粒化といった現象に繋がってしまう。そのため、結晶間の角度差に応じたエネルギー（粒界のエネルギー）を制御した材料が接合時の結晶粒の成長の抑制には重要であることが明らかとなった。

なお、混粒化とは、結晶粒の大きさが揃っておらず、大きな結晶粒と小さな結晶粒が混在している状態である。

ここで、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差が 15° 以上であれば同じ高角度粒界とみなされることが多い。しかし、高角度粒界の中でも角度差が大きい結晶角度（misorientation angle）を有する方が高温における易動度が低いことが明らかとなった。

なお、易動度とは、結晶粒の移動しやすさである。

[0009] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであって、本発明の態様1の純銅材は、Cuの含有量が $99.9\text{ mass}\%$ 以上 $99.999\text{ mass}\%$ 以下の範囲内とされ、圧延面における平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であり、EBSD法により 1mm^2 以上の測定面積を測定間隔 $1\mu\text{m}$ のステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上である境界を結晶粒界とした場合に、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差（Misorientation Angle）（高角度差）の平均値が 40° 以上であることを特徴としている。

[0010] 本発明の態様1の純銅材によれば、Cuの含有量が $99.9\text{ mass}\%$ 以上 $99.999\text{ mass}\%$ 以下の範囲内とされているので、導電性及び放熱性に特に優れており、大電流用途の電子・電気機器用部品の素材として特に適している。

また、圧延面における平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以上とされているので、熱処理時における再結晶の進行を抑制でき、結晶粒の粗大化や組織の不均一化

を抑えることが可能となる。

そして、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) の平均値が 40° 以上とされていることから、結晶粒界同士の界面の易動度が低くなり、結晶粒の成長を抑制でき、熱処理後においても結晶組織の変化が少なく、かつ、均一な結晶組織を得ることが可能となる。

[0011] 本発明の態様 2 は、態様 1 の純銅材において、EBSD 法により 1 mm^2 以上の測定面積を測定間隔 $1\text{ }\mu\text{m}$ のステップで測定して、データ解析ソフトウェアにより解析された $C\text{I}$ 値が 0.1 以下である測定点を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上である境界を結晶粒界とし、前記方位差が 5° 以上 15° 未満である境界を小角粒界とし、前記方位差が 15° 以上である境界を大角粒界とした場合に、観察視野内における前記結晶粒界の全長さに対する前記小角粒界の長さの比である小角粒界比率が 20% 以下であってもよい。

本発明の態様 2 の純銅材によれば、結晶粒界の全長さに対する前記小角粒界の長さの比である小角粒界比率が 20% 以下とされているので、大角粒界に比べて不安定な小角粒界の比率が少なく、結晶粒の成長をさらに抑制でき、熱処理後においても結晶組織の変化がさらに少なく、かつ、さらに均一な結晶組織を得ることが可能となる。

[0012] 本発明の態様 3 は、態様 1 または態様 2 の純銅材において、EBSD 法により 1 mm^2 以上の測定面積を測定間隔 $1\text{ }\mu\text{m}$ のステップで測定して、データ解析ソフトウェアにより解析された $C\text{I}$ 値が 0.1 以下である測定点を除き、隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上である境界を結晶粒界とした場合に、LAM (Local Average Misorientation) の平均値が 1.5° 以下であってもよい。

本発明の態様 3 の純銅材によれば、EBSD 法により測定される LAM の平均値が 1.5° 以下とされているので、結晶粒界エネルギーと局所領域内のひずみを制御することで結晶粒の成長をさらに効果的に抑制でき、熱処理

後においても結晶組織の変化がさらに少なく、かつ、さらに均一な結晶組織を得ることが可能となる。

- [0013] 本発明の態様4は、態様1から態様3のいずれか一つの純銅材において、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素を合計量で300massppm以下の範囲で含んでもよい。

本発明の態様4の純銅材によれば、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素を合計量で5massppm以上300massppm以下の範囲で含んでいる場合、材料強度や導電率に大きな影響を与えることなく、熱処理時における結晶粒の成長をさらに確実に抑制することが可能となる。前記添加元素の合計量が0massppm以上5massppm未満の場合、前記作用効果は乏しい。

- [0014] 本発明の態様5は、態様4の純銅材において、前記添加元素及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物を有し、前記化合物の個数密度が 1×10^{-4} 個/ μm^2 以上であってもよい。

本発明の態様5の純銅材によれば、前記添加元素及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物の個数密度が 1×10^{-4} 個/ μm^2 以上とされているので、化合物のピン止め効果によって、熱処理時における結晶粒の成長をさらに確実に抑制することが可能となる。

- [0015] 本発明の態様6は、態様5の純銅材において、前記化合物が Cu_5Ca , Cu_5Sr , Cu_{13}Ba から選択される一種または二種以上を含んでもよい。

本発明の態様6の純銅材によれば、前記化合物が Cu_5Ca , Cu_5Sr , Cu_{13}Ba から選択される一種または二種以上を含んでいるので、これらの化合物のピン止め効果によって、熱処理時における結晶粒の成長をさらに確実に抑制することが可能となる。

- [0016] 本発明の態様7は、態様1から態様6のいずれか一つの純銅材において、S, Se, Teから選択される一種または二種以上を合計量で10.0massppm以下の範囲で含んでもよい。

本発明の態様7の純銅材によれば、S, Se, Teから選択される一種ま

たは二種以上を合計量で 0.2 mass ppm 以上 10.0 mass ppm 以下の範囲で含んでいる場合、熱処理時における結晶粒の成長をさらに確実に抑制することが可能となる。 S 、 Se 、 Te から選択される一種または二種以上の合計量が 0 mass ppm 以上 0.2 mass ppm 未満の場合、前記作用効果は乏しい。

[0017] 本発明の態様8は、態様1から態様7のいずれか一つの純銅材において、 O の含有量が 100 mass ppm 以下とされていてもよい。

本発明の態様8の純銅材によれば、 O の含有量が 100 mass ppm 以下に制限されているので、熱処理時における結晶粒の成長をさらに抑制することができる。

[0018] 本発明の態様9は、態様1から態様8のいずれか一つの純銅材において、 P の含有量が 3.00 mass ppm 以下の範囲内とされていてもよい。

本発明の態様9の純銅材によれば、 P の含有量が 0.01 mass ppm 以上 3.00 mass ppm 以下の範囲の場合、不純物として含まれる O （酸素）を無害化することができ、熱処理時における結晶粒の成長をさらに抑制することができる。 P の含有量が 0 mass ppm 以上 0.01 mass ppm 未満の場合、前記作用効果は乏しい。

[0019] 本発明の態様10は、態様1から態様9のいずれか一つの純銅材において、 Ca 、 Sr 、 Ba の合計含有量 A と、 P 、 S 、 Se 、 Te 、 O の合計含有量 B との質量比 A/B が 1.0 を超えていてもよい。

本発明の態様10の純銅材によれば、 Ca 、 Sr 、 Ba の合計含有量 A と、 P 、 S 、 Se 、 Te 、 O の合計含有量 B との質量比 A/B が 1.0 を超えているので、 Ca 、 Sr 、 Ba が P 、 S 、 Se 、 Te 、 O と化合物を形成することによって消費されることを抑制することができ、 Ca 、 Sr 、 Ba による結晶粒成長抑制効果（結晶粒の成長を抑制する効果）を確実に奏功せしめることが可能となる。

[0020] 本発明の態様11は、態様1から態様10のいずれか一つの純銅材において、 Ag 、 Fe 、 Pb から選択される一種または二種以上を合計量で $50.$

0 m a s s p p m以下の範囲で含んでもよい。

本発明の態様 1 1 の純銅材によれば、A g , F e , P b から選択される一種または二種以上を合計量で 0 . 5 m a s s p p m 以上 5 0 . 0 m a s s p p m 以下の範囲で含有している場合、銅の母相中に A g , F e , P b が固溶することにより、熱処理時における結晶粒の成長をさらに抑制することができる。A g , F e , P b から選択される一種または二種以上の合計量が 0 m a s s p p m a 以上 0 . 5 m a s s p p m 未満の場合、前記作用効果は乏しい。

[0021] 本発明の態様 1 2 は、態様 1 から態様 1 1 のいずれか一つの純銅材において、M g を 1 0 0 m a s s p p m 以下の範囲の量で含んでもよい。

本発明の態様 1 2 の純銅材によれば、M g を 1 m a s s p p m 以上 1 0 0 m a s s p p m 以下の範囲の量で含有している場合、熱処理時における結晶粒の成長をさらに抑制することができる。M g の含有量が 0 m a s s p p m 以上 1 m a s s p p m 未満の場合、前記作用効果は乏しい。

[0022] 本発明の態様 1 3 の絶縁基板は、セラミックス基板と、前記セラミックス基板の一方の面に接合された銅板と、を備え、前記銅板が態様 1 から態様 1 2 のいずれか一つの純銅材で構成されていることを特徴としている。

本発明の態様 1 3 の絶縁基板によれば、セラミックス基板に接合される銅板が、態様 1 から態様 1 2 のいずれか一つの純銅材で構成されているので、接合時における結晶粒の成長が抑制され、均一な結晶組織を有しており、安定して使用することができる。

[0023] 本発明の態様 1 4 の電子デバイスは、態様 1 3 の絶縁基板と、前記絶縁基板に搭載された電子部品とを有することを特徴としている。

本発明の態様 1 4 の電子デバイスによれば、態様 1 3 の絶縁基板を備えているので、銅板が均一な結晶組織を有しており、安定して使用することができる。

発明の効果

[0024] 本発明の態様によれば、熱処理後においても結晶組織の変化が少なく、か

つ、結晶粒径のバラつきが抑制されて均一な結晶組織を得ることができる純銅材、この純銅材を用いた絶縁基板、電子デバイスを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]本実施形態である絶縁基板および電子デバイスの概略説明図である。

[図2]本実施形態である純銅材の製造方法のフロー図である。

[図3A]本発明例5における化合物の観察結果であり、TEM像（透過電子像）である。

[図3B]本発明例5における化合物の観察結果であり、電子線回折像である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下に、本発明の一実施形態である純銅材、絶縁基板、電子デバイスについて説明する。

本実施形態である純銅材は、ヒートシンクや厚銅回路等の電気・電子部品の素材として用いられるものであり、前述の電気・電子部点を成形する際に、純銅材は、例えばセラミックス基板に接合され、絶縁基板を構成するものである。

[0027] 図1に、本発明の実施形態である絶縁基板10及びこの絶縁基板10を用いた電子デバイス1を示す。

本実施形態である電子デバイス1は、本実施形態である絶縁基板10と、この絶縁基板10の一方側（図1において上側）に第1接合層2を介して接合された電子部品3と、絶縁基板10の他方側（図1において下側）に第2接合層8を介して接合されたヒートシンク51と、を備えている。

なお、本実施形態では、電子部品3がパワー半導体素子とされており、電子デバイス1はパワーモジュールとされている。

[0028] 絶縁基板10は、セラミックス基板11と、このセラミックス基板11の一方の面（図1において上面）に配設された回路層12と、セラミックス基板11の他方の面（図1において下面）に配設された金属層13とを備えている。

セラミックス基板 11 は、回路層 12 と金属層 13 との間の電氣的接続を防止するものである。

[0029] 回路層 12 は、セラミックス基板 11 の一方の面に銅板が接合されることにより形成されている。この回路層 12 には、回路パターンが形成されており、その一方の面（図 1 において上面）が、電子部品 3 が搭載される搭載面とされている。

金属層 13 は、セラミックス基板 11 の他方の面に銅板が接合されることにより形成されている。この金属層 13 は、電子部品 3 からの熱をヒートシンク 51 へと効率良く伝達させる作用効果を有するものである。

[0030] なお、回路層 12 となる銅板とセラミックス基板 11、および、金属層 13 となる銅板とセラミックス基板 11 は、例えば、DBC 法、AMB 法等の既存の接合方法によって接合されている。

ここで、接合時の温度は、例えば 750℃ 以上の高温条件となり、回路層 12 および金属層 13 において結晶粒の粗大化が生じるおそれがある。

[0031] そこで、本実施形態においては、回路層 12 となる銅板、および、金属層 13 となる銅板が、本実施形態である純銅材で構成されている。

[0032] 本実施形態である純銅材は、Cu の含有量が 99.9mass% 以上 99.999mass% 以下の範囲内とされている。

なお、本実施形態である純銅材においては、Ca, Sr, Ba から選択される一種または二種以上の添加元素を合計量で 5massppm 以上 300massppm 以下の範囲で含んでいてもよい。

また、本実施形態である純銅材においては、S, Se, Te から選択される一種または二種以上を合計量で 0.2massppm 以上 10.0massppm 以下の範囲で含んでいてもよい。

[0033] さらに、本実施形態である純銅材においては、O の含有量が 100massppm 以下とされていることが好ましい。

また、本実施形態である純銅材においては、P の含有量が 0.01massppm 以上 3.00massppm 以下の範囲内とされていてもよい。

さらに、本実施形態である純銅材においては、Ca, Sr, Baの合計含有量Aと、P, S, Se, Te, Oの合計含有量Bとの質量比A/Bが1.0を超えていることが好ましい。

[0034] また、本実施形態である純銅材においては、Ag, Fe, Pbから選択される一種または二種以上を合計量で0.5 mass ppm以上50.0 mass ppm以下の範囲で含んでいてもよい。

さらに、本実施形態である純銅材においては、Mgを1 mass ppm以上100 mass ppm以下の範囲で含んでいてもよい。

[0035] そして、本実施形態である純銅材においては、圧延面における平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であり、EBSD法により 1mm^2 以上の測定面積を測定間隔 $1\mu\text{m}$ のステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点（ピクセル）を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上である境界を結晶粒界とした場合に、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差（Misorientation Angle）の平均値が 40° 以上とされている。

なお、本実施形態では、“方位差”は、“角度差”とも言う。

[0036] なお、本実施形態である純銅材においては、EBSD法により 1mm^2 以上の測定面積を測定間隔 $1\mu\text{m}$ のステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上である境界を結晶粒界とし、前記方位差が 5° 以上 15° 未満である境界を小角粒界とし、前記方位差が 15° 以上である境界を大角粒界とした場合に、観察視野内における前記結晶粒界の全長さに対する前記小角粒界の長さの比である小角粒界比率が20%以下であることが好ましい。

[0037] また、本実施形態である純銅材においては、EBSD法により 1mm^2 以上の測定面積を測定間隔 $1\mu\text{m}$ のステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除き、隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上である境界を結晶粒界とした場合に、LAM（L

ocal Average Misorientation) の平均値が 1.5° 以下であることが好ましい。

[0038] また、本実施形態である純銅材においては、Ca, Sr, Ba 及び Cu の少なくとも一種以上を含む化合物を有しており、この化合物の個数密度が 1×10^{-4} 個/ μm^2 以上であることが好ましい。

さらに、上述の化合物が Cu_5Ca , Cu_5Sr , Cu_{13}Ba から選択される一種または二種以上を含むことが好ましい。

[0039] ここで、本実施形態の純銅材において、上述のように Cu の含有量、平均結晶粒径、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差の平均値、小角粒界比率、LAM の平均値、各種元素の含有量、化合物を規定した理由について、以下に説明する。

[0040] (Cu の含有量: 99.9 mass % 以上 99.999 mass % 以下)

大電流用途の電気・電子部品においては、通電時の発熱を抑制するために、導電性及び放熱性に優れていることが要求されており、導電性及び放熱性に特に優れた純銅を用いることが好ましい。また、セラミックス基板等と接合した場合には、冷熱サイクル負荷時に生じる熱歪を緩和できるように、変形抵抗が小さいことが好ましい。

そこで、本実施形態である純銅材においては、Cu の純度を 99.9 mass % 以上に規定している。なお、Cu の純度は 99.965 mass % 以上であることが好ましく、99.97 mass % 以上であることがさらに好ましい。

また、Cu の純度が 99.999 mass % を超える場合には、特別な精錬工程が必要となり、製造コストが大幅に増加することになる。このため、本実施形態である純銅材においては、Cu の純度を 99.999 mass % 以下に規定している。

[0041] (圧延面における平均結晶粒径: $10 \mu\text{m}$ 以上)

本実施形態である純銅材において、圧延面における結晶粒の粒径が微細であると、この純銅材を例えば 800°C 以上に加熱した際に、再結晶が進行し

やすく、結晶粒の粗大化、組織の不均一化が促進されてしまうおそれがある。

このため、本実施形態である純銅材においては、熱処理時における結晶粒の粗大化や組織の不均一化を抑制するために、圧延面における平均結晶粒径を $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上としている。

なお、圧延面における平均結晶粒径は、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。また、圧延面における平均結晶粒径は、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $275\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0042] (結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差の平均値： 40° 以上)

EBS D法により 1 mm^2 以上の測定面積を測定間隔 $1\text{ }\mu\text{m}$ のステップで測定して、データ解析ソフト O I M により解析された C I 値が 0.1 以下である測定点を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上である境界を結晶粒界とした場合に、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) が小さいと、結晶粒界同士の界面の易動度が高くなり、結晶粒が成長し易くなる。

そこで、本実施形態においては、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) の平均値を 40° 以上とすることにより、熱処理時における結晶粒の粗大化や組織の不均一化を抑制している。

なお、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差の平均値は、 42° 以上であることが好ましく、 44° 以上であることがさらに好ましい。また、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差の平均値は、 62° 以下であることが好ましく、 60° 以下であることがさらに好ましく、 58° 以下であることがより好ましい。

[0043] (小角粒界比率： 20% 以下)

EBS D法により 1 mm^2 以上の測定面積を測定間隔 $1\text{ }\mu\text{m}$ のステップで測定して、データ解析ソフト O I M により解析された C I 値が 0.1 以下であ

る測定点を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上である境界を結晶粒界とし、前記方位差が 5° 以上 15° 未満である境界を小角粒界とし、前記方位差が 15° 以上である境界を大角粒界とする。ここで、小角粒界比率は、以下の式によって規定される。

$$(\text{小角粒界比率}) = (\text{小角粒界の長さ}) / (\text{結晶粒界の全長さ})$$

$$(\text{結晶粒界の全長さ}) = (\text{小角粒界の長さ}) + (\text{大角粒界の長さ})$$

ここで、小角粒界は大角粒界と比べ不安定な結晶粒界であり、小角粒界の比率が高くなると、熱処理時に結晶粒が成長しやすくなり、組織が不均一となる。

そこで、本実施形態において、小角粒界比率を 20% 以下とすることが好ましい。これにより、熱処理時の結晶粒の粗大化をさらに抑制でき、熱処理後においても結晶組織の変化がさらに少なく、かつ、さらに均一な結晶組織を得ることが可能となる。

なお、小角粒界比率は、 15% 以下であることがさらに好ましく、 10% 以下であることがより好ましい。また、小角粒界比率は、 0.01% 以上であることが好ましく、 0.02% 以上であることがさらに好ましく、 0.03% 以上であることがより好ましい。

[0044] (LAMの平均値： 1.5° 以下)

EBS D法により測定されるLAM (Local Average Misorientation) は、カーネル領域内の全ての隣接点間の方位差を測定して、得られた方位差の平均値である。つまり、測定点の中心点と隣接点との間の方位差および隣り合う隣接点間の方位差の平均値をLAM値とする。ピクセルの形状は正六角形のため、近接次数を1とした場合は、1つの中心点に6つの隣接点が隣り合う。このため、LAM値は、最大12つの方位差の平均値となる。類似した測定値としてKAM (Kernel Average Misorientation) があるが、LAMの値はKAMよりも一次近似点同士の角度差が反映されるため、対象範囲のひずみの勾配を反映させることができる。ここで、結晶粒界エネルギーと局所領域内の

ひずみを制御することにより、結晶粒の成長をより抑制でき、熱処理後においても結晶組織の変化がさらに少なく、かつ、さらに均一な結晶組織を得ることが可能となる。

そこで、本実施形態において、熱処理時の結晶粒の成長をさらに抑制するためには、LAMの平均値を 1.5° 以下とすることが好ましい。

なお、LAMの平均値は、 1.4° 以下であることがさらに好ましく、 1.3° 以下であることがより好ましい。また、LAMの平均値は、 0.05° 以上であることが好ましく、 0.1° 以上であることがさらに好ましく、 0.2° 以上であることがより好ましい。

[0045] (Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素の合計含有量： 5 mass ppm 以上 300 mass ppm 以下)

Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素は、銅の母相中にほとんど固溶せずにCuとの化合物を形成する。そのため、わずかな添加量で結晶粒界をピン止めすることができ、熱処理時における結晶粒の成長を効果的に抑制することができる。よって、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素を添加することにより、材料強度や導電率をほとんど変化させることなく、熱処理時における結晶粒の成長をさらに抑制することが可能となる。

そして、これらの添加元素の効果は、上述する結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差の平均値と同時に制御することにより、その効果が高くなることが分かった。熱処理により発生された再結晶核が成長する際に、ピン止め効果を有する添加元素がある場合には、その再結晶核の成長を抑制することができ、より微細な結晶粒の状態を維持することが可能となる。

一方、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素の含有量が多すぎると、製造性に悪影響を及ぼすおそれがある。

そこで、本実施形態において、熱処理時における結晶粒の成長をさらに抑制するためには、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素の合計含有量を 5 mass ppm 以上 300 mass ppm 以下の範

囲内とすることが好ましい。

[0046] なお、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素の合計含有量の下限は、 7.5 mass ppm 以上とすることがさらに好ましく、 10 mass ppm 以上とすることがより好ましい。また、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素の合計含有量の上限は、 250 mass ppm 以下であることがさらに好ましく、 200 mass ppm 以下であることがより好ましい。

[0047] (添加元素 (Ca, Sr, Ba) 及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物の個数密度： $1 \times 10^{-4} \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以上)

Ca, Sr, Ba及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物が多く存在することにより、結晶粒界をピン止めすることができ、熱処理時における結晶粒の成長を効果的に抑制することができる。

そこで、本実施形態において、熱処理時における結晶粒の成長をさらに抑制するためには、添加元素及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物の個数密度が $1 \times 10^{-4} \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。

なお、添加元素及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物の個数密度は、 $5 \times 10^{-4} \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以上であることがさらに好ましく、 $10 \times 10^{-4} \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以上であることがより好ましい。また、添加元素及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物の個数密度は、 $1000 \times 10^{-4} \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以下であることが好ましく、 $900 \times 10^{-4} \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以下であることがさらに好ましく、 $800 \times 10^{-4} \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ 以下であることがより好ましい。

ここで、Ca, Sr, Ba及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物としては、 Cu_5Ca 、 Cu_5Sr 、 Cu_{13}Ba から選択される一種または二種以上を含むことが好ましい。

[0048] (S, Se, Teから選択される一種または二種以上の合計含有量： 0.2 mass ppm 以上 10.0 mass ppm 以下)

S, Se, Teといった元素は、結晶粒界移動を抑制することによって、結晶粒の粗大化を抑制する作用を有するとともに、熱間加工性を低下させる

元素である。S, Se, Teといった元素を多く含む場合には、熱間加工性が低下するおそれがある。

このため、本実施形態において、熱間加工性を確保するとともに、熱処理時の結晶粒の粗大化をさらに効果的に抑制するためには、S, Se, Teから選択される一種または二種以上の合計含有量を0.2 mass ppm以上10.0 mass ppm以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、S, Se, Teから選択される一種または二種以上の合計含有量の下限は、0.5 mass ppm以上であることが好ましく、2.0 mass ppm以上であることがさらに好ましい。また、S, Se, Teから選択される一種または二種以上の合計含有量の上限は、7.5 mass ppm以下であることが好ましく、5.0 mass ppm以下であることがさらに好ましい。

[0049] (Oの含有量：100 mass ppm以下)

純銅材に不純物として含まれるO（酸素）は、結晶粒の成長を促進させる効果を有する元素である。

そこで、本実施形態において、熱処理時の結晶粒の成長をさらに効果的に抑制するためには、Oの含有量を100 mass ppm以下に制限することが好ましい。

なお、Oの含有量は、75 mass ppm以下とすることがさらに好ましく、50 mass ppm以下とすることがより好ましい。また、Oの含有量は、0.1 mass ppm以上とすることが好ましく、0.3 mass ppm以上とすることがさらに好ましく、0.5 mass ppm以上とすることがより好ましい。

[0050] (P：0.01 mass ppm以上3.00 mass ppm以下)

Pは、銅中の酸素を無害化する元素として広く用いられている。しかしながら、Pを一定以上含有する場合には、酸素だけではなく、結晶粒界に存在する結晶粒成長抑制元素（結晶粒の成長を抑制する元素）の作用を阻害する。このため、高温に加熱した際に、結晶粒の成長を抑制する元素が十分に作

用せず、結晶粒の粗大化及び不均一化が発生するおそれがある。

そこで、本実施形態においては、Pの含有量を0.01massppm以上3.00massppm以下とすることが好ましい。

なお、Pの含有量は、2.50massppm以下とすることが好ましく、2.00massppm以下とすることがさらに好ましい。

[0051] (Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素の合計含有量Aと、P, S, Se, Te, Oの合計含有量Bとの質量比A/B: 1.0超え)

Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素は、P, S, Se, Te, Oといった元素と化合物を形成する。このため、P, S, Se, Te, Oが多く存在すると、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素とCuとを含む化合物が十分に形成されずに、ピン止め効果をより作用させることができなくなるおそれがある。

よって、本実施形態においては、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素の合計含有量Aと、P, S, Se, Te, Oの合計含有量Bとの質量比A/Bを1.0超えとすることが好ましい。

なお、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素の合計含有量Aと、P, S, Se, Te, Oの合計含有量Bとの質量比A/Bは、1.5以上であることがさらに好ましく、2.0以上であることがより好ましい。また、質量比A/Bは、100以下であることが好ましく、75以下であることがさらに好ましく、50以下であることがより好ましい。

[0052] (Ag, Fe, Pbから選択される一種または二種以上の合計含有量: 0.5massppm以上50.0massppm以下)

Ag, Fe, Pbは銅母相中への固溶によって結晶粒の粗大化を抑制する作用を有する元素である。一方、Ag, Fe, Pbを多く含む場合には、製造コストの増加や導電率の低下が懸念される。

このため、本実施形態においては、Ag, Fe, Pbから選択される一種または二種以上の合計含有量を0.5massppm以上50.0mass

p p m以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、A g, F e, P bから選択される一種または二種以上の合計含有量の下限は、2. 0 m a s s p p m以上であることがさらに好ましく、5. 0 m a s s p p m以上であることがより好ましい。一方、A g, F e, P bから選択される一種または二種以上の合計含有量の上限は、4 0. 0 m a s s p p m以下であることがさらに好ましく、3 0. 0 m a s s p p m以下であることがより好ましい。

[0053] (M g : 1 m a s s p p m以上1 0 0 m a s s p p m以下)

M gは、結晶粒の粒成長を抑制する効果がある元素である。一方、M gを多く含むと生産性に悪影響を及ぼすおそれがある。

このため、本実施形態においては、M gの含有量を1 m a s s p p m以上1 0 0 m a s s p p m以下の範囲内とすることが好ましい。

なお、M gの含有量の下限は、2 m a s s p p m以上であることがさらに好ましく、3 m a s s p p m以上であることがより好ましい。一方、M gの含有量の上限は、9 0 m a s s p p m以下であることがさらに好ましく、8 0 m a s s p p m以下であることがより好ましい。

[0054] (その他の不可避不純物)

上述した含有量が特定された元素以外のその他の残部に含まれる不可避的不純物としては、A l, A s, B, B e, B i, C d, C r, S c, 希土類元素, V, N b, T a, M o, N i, W, M n, R e, R u, T i, O s, C o, R h, I r, P d, P t, A u, Z n, Z r, H f, H g, G a, I n, G e, Y, T l, N, S b, S i, S n, L i等が挙げられる。これらの不可避不純物は、特性に影響を与えない範囲で含有されていてもよい。

ここで、これらの不可避不純物は、導電率を低下させるおそれがあることから、総量で0. 0 4 m a s s %以下とすることが好ましく、0. 0 3 m a s s %以下とすることがさらに好ましく、0. 0 2 m a s s %以下とすることがより好ましく、さらには0. 0 1 m a s s %以下とすることが好ましい。

また、これらの不可避不純物のそれぞれの含有量の上限は、 30 mass ppm 以下とすることが好ましく、 20 mass ppm 以下とすることがさらに好ましく、 15 mass ppm 以下とすることがより好ましい。

[0055] 次に、このような構成とされた本実施形態である純銅材の製造方法について、図2に示すフロー図を参照して説明する。

[0056] (溶解・鑄造工程S01)

まず、無酸素銅原料を溶解して得られた銅溶湯に、前述の元素を添加して成分調整を行い、銅合金溶湯を製出する。なお、各種元素の添加には、元素単体や母合金等を用いることができる。また、上述の元素を含む原料を銅原料とともに溶解してもよい。ここで、銅溶湯は、純度が $99.99\text{ mass \%}$ 以上とされたいわゆる 4NCu 、あるいは $99.999\text{ mass \%}$ 以上とされたいわゆる 5NCu とすることが好ましい。

溶解工程では、水素濃度の低減のため、 H_2O の蒸気圧が低い不活性ガス雰囲気（例えばArガス）による雰囲気中で溶解を行い、溶解時の保持時間は最小限に留めることが好ましい。そして、成分調整された銅合金溶湯を鑄型に注入して鑄塊を製出する。なお、量産を考慮した場合には、連続鑄造法または半連続鑄造法を用いることが好ましい。

[0057] (熱間圧延工程S02)

次に、得られた鑄塊の均質化および溶体化のために熱間圧延を行う。鑄塊の内部には、凝固の過程において添加元素が偏析して濃縮すること、または、金属間化合物等が存在することがある。そこで、これらの偏析および金属間化合物等を消失または低減させるために、鑄塊を 500°C 以上 1080°C 以下にまで加熱する加熱処理を行うことで、鑄塊内において、溶質元素を均質に拡散させたり、母相中に固溶させたりする。なお、加熱処理は、非酸化性または還元性の雰囲気中で実施することが好ましい。ここで、加熱温度が 500°C 未満では、均質化が不完全となるおそれがある。一方、加熱温度が 1080°C を超えると、銅素材の一部が液相となり、組織や表面状態が不均一となるおそれがある。よって、加熱温度を 500°C 以上 1080°C 以下の

範囲に設定している。

そして、加熱温度で2時間以上保持し、次いで鑄塊が高温のまま圧延（熱間圧延）を行う。

[0058]（第1圧延工程S03）

熱間圧延後の銅素材に対して、形状を所定のサイズに変形させるために冷間圧延を行う。ここでの圧延率は、特に指定はないが、50%以上とすることが好ましく、60%以上とすることがさらに好ましく、70%以上とすることがより好ましい。

[0059]（第1熱処理工程S04）

次に、第1圧延工程S03後の銅素材に対して、再結晶による組織の均一化を目的として、熱処理を行う。ここで、熱処理方法は特に限定しないが、非酸化性または還元性の雰囲気中で行うのがよい。熱処理温度を800℃×1分などの500℃以上の高温にて短時間で行うことにより、組織の均一化を促進させることが可能となる。

[0060]（第2圧延工程S05）

次に、結晶粒界を制御するために低加工率の1パスの圧延加工を行う。低加工率の加工後の高温熱処理を組み合わせることにより、再結晶による新たな結晶粒が生成することを抑え、易動度の低い結晶粒界を多く生成させることが可能となる。

第2圧延工程S05における圧延率は、30%以下であることが好ましく、25%以下であることがさらに好ましく、20%以下であることがより好ましい。

圧延温度は特に限定されないが、200℃以下の温間圧延又は冷間圧延を行うことが好ましい。

[0061]（第2熱処理工程S06）

次に、第2圧延工程S05を実施した銅素材に対して熱処理を行う。この第2熱処理工程S06により、第2圧延工程S05で導入したひずみを駆動力として易動度の低い結晶粒界を生成させることができる。

易動度の低い結晶粒界を生成させるためには、熱処理温度を650℃以上とすることが好ましく、700℃以上とすることがさらに好ましく、750℃以上とすることがより好ましい。また、熱処理時間は、5秒以上60分以下の短時間で行うことが好ましく、例えば、650℃×5分、700℃×1分といった高温で短時間の条件で実施することが好ましい。また、熱処理温度までの昇温速度が10℃/秒以上とすることが好ましい。

[0062] (第3圧延工程S07)

次に、第2熱処理工程S06を実施した銅素材に対して圧延加工を行う。ここで、第3圧延工程S07においては、第2圧延工程S05とは圧延方向を逆方向にした条件で低加工率の1パスの圧延加工を行う。圧延方向を逆にした条件で1パスの圧延によりひずみを導入することにより、後の第3熱処理工程で易動度の低い結晶粒界を有した結晶粒界比率を高くすることができる。

第3圧延工程S07における圧延率は、30%以下であることが好ましく、25%以下であることがさらに好ましく、20%以下であることがより好ましい。

圧延温度は特に限定されないが、200℃以下の温間圧延又は冷間圧延を行うことが好ましい。

[0063] (第3熱処理工程S08)

次に、第3圧延工程S07を実施した銅素材に対して熱処理を行う。この第3熱処理工程S08により、第3圧延工程S07で導入したひずみを駆動力として易動度の低い結晶粒界を生成させることができる。

易動度の低い結晶粒界を生成させるためには、熱処理温度を650℃以上とすることが好ましく、750℃以上とすることがさらに好ましく、750℃以上とすることがより好ましい。また、熱処理時間は、5秒以上60分以下の短時間で行うことが好ましく、例えば、650℃×5分、700℃×1分といった高温にて短時間の条件で実施することが好ましい。また、熱処理温度までの昇温速度を10℃/秒以上とすることが好ましい。

[0064] ここで、第2圧延工程S05、第2熱処理工程S06、第3圧延工程S07、第3熱処理工程S08を繰り返し実施することにより、易動度の低い結晶粒界を選択的に増加させてもよい。

[0065] (調質圧延工程S09)

第3熱処理工程S08後の銅素材に対して、材料強度を調整するために、調質圧延を行ってもよい。なお、低い材料強度を必要とする場合は、調質圧延を行わなくてもよい。

調質圧延工程S09においては、第3圧延工程S07と圧延方向を逆向きにした条件で1パスの圧延とすることが好ましい。圧延方向を逆にした条件で1パスの圧延でひずみを導入することにより、材料全体に対して均一なひずみ導入を行うことができる。

この調質圧延工程S09において、圧延率が高すぎると、粒界の構造が変形してしまい、安定な構造でなくなるおそれがあるため、圧延率は、30%以下とすることが好ましく、25%以下とすることがさらに好ましく、20%以下とすることがより好ましい。

なお、最終の厚みは特に限定しないが、例えば0.5mm以上5mm以下の範囲内の厚みとすることが好適である。

[0066] 上述の各工程により、本実施形態である純銅材（純銅板）が製出されることになる。

[0067] 以上のような構成とされた本実施形態である純銅材によれば、Cuの含有量が99.9mass%以上99.999mass%以下の範囲内とされているので、導電性及び放熱性に特に優れており、大電流用途の電子・電気機器用部品の素材として特に適している。

また、本実施形態である純銅材においては、圧延面における平均結晶粒径が10 μ m以上とされているので、熱処理時に再結晶が進行することを抑制でき、結晶粒の成長や組織の不均一化を抑えることが可能となる。

そして、本実施形態である純銅材においては、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差（Misorientation Angle）の平均値が

40°以上とされていることから、結晶粒界同士の界面の易動度が低くなり、結晶粒の成長を抑制でき、熱処理後においても結晶組織の変化が少なく、かつ、結晶粒径のバラつきが抑制されて均一な結晶組織を得ることが可能となる。

[0068] ここで、本実施形態である純銅材において、EBSD法により1mm²以上の測定面積を測定間隔1μmのステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が5°以上である境界を結晶粒界とし、前記方位差が5°以上15°未満である境界を小角粒界とし、前記方位差が15°以上である境界を大角粒界とした場合に、観察視野内における前記結晶粒界の全長さに対する前記小角粒界の長さの比である小角粒界比率が20%以下である場合には、大角粒界に比べて不安定な小角粒界の比率が少なく抑えられているので、結晶粒の成長をさらに抑制でき、熱処理後においても結晶組織の変化がさらに少なく、かつ、さらに均一な結晶組織を得ることが可能となる。

[0069] また、本実施形態である純銅材において、EBSD法により1mm²以上の測定面積を測定間隔1μmのステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除き、隣接するピクセル間の方位差が5°以上である境界を結晶粒界とした場合のLAM (Local Average Misorientation) の平均値が1.5°以下である場合には、結晶粒界エネルギーと局所領域内のひずみを制御することにより結晶粒の成長をさらに効果的に抑制でき、熱処理後においても結晶組織の変化がさらに少なく、かつ、さらに均一な結晶組織を得ることが可能となる。

高い均質性を有する組織を得るための手段は、特定の方法に制限されないが、例えば、第1熱処理工程、第2熱処理工程及び第3熱処理工程の温度や、第2圧延工程及び調質圧延工程の圧延率、圧延方向を、上述するように制御することで可能となる。

- [0070] また、本実施形態である純銅材において、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素を合計量で5 mass ppm以上300 mass ppm以下の範囲で含む場合には、Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素によって結晶粒の成長を抑制でき、材料強度や導電率に大きな影響を与えることなく、熱処理時における結晶粒の成長をさらに確実に抑制することが可能となる。
- [0071] さらに、本実施形態である純銅材において、Ca, Sr, Ba及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物を有し、この化合物の個数密度が 1×10^{-4} 個/ μm^2 以上である場合には、この化合物のピン止め効果によって、熱処理時における結晶粒の成長をさらに確実に抑制することが可能となる。
- [0072] また、本実施形態である純銅材において、Ca, Sr, Ba及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物が Cu_5Ca , Cu_5Sr , Cu_{13}Ba から選択される一種または二種以上を含む場合には、これらの化合物のピン止め効果によって、熱処理時における結晶粒の成長をさらに確実に抑制することが可能となる。
- [0073] さらに、本実施形態である純銅材において、S, Se, Teから選択される一種または二種以上を合計量で0.2 mass ppm以上10.0 mass ppm以下の範囲で含む場合には、熱間加工性を大きく低下させることなく、結晶粒界移動を抑制することができ、熱処理時における結晶粒の成長をさらに確実に抑制することが可能となる。
- [0074] また、本実施形態である純銅材において、Oの含有量が100 mass ppm以下とされている場合には、結晶粒の成長を促進する元素であるOの含有量が十分に抑制されており、熱処理時における結晶粒の成長をさらに抑制することができる。
- [0075] さらに、本実施形態である純銅材において、Pの含有量が0.01 mass ppm以上3.00 mass ppm以下の範囲内とされている場合には、結晶粒の成長を促進する酸素を無害化することができるとともに、結晶粒界に存在する結晶粒成長抑制元素の作用を阻害することを抑制することができ

る。

[0076] また、本実施形態である純銅材において、Ca, Sr, Baの合計含有量Aと、P, S, Se, Te, Oの合計含有量Bとの質量比 A/B が1.0を超えている場合には、Ca, Sr, BaがP, S, Se, Te, Oと化合物を形成することによって消費されることを抑制することができ、Ca, Sr, Baによる結晶粒成長抑制効果を確実に奏功せしめることが可能となる。

[0077] さらに、本実施形態である純銅材において、Ag, Fe, Pbから選択される一種または二種以上を合計量で0.5massppm以上50.0massppm以下の範囲で含む場合には、銅の母相中にAg, Fe, Pbが固溶することにより、熱処理時における結晶粒の成長をさらに抑制することができる。

[0078] また、本実施形態である純銅材において、Mgを1massppm以上100massppm以下の範囲で含む場合には、Mgによる結晶粒成長抑制効果によって、熱処理後の結晶粒の粗大化をさらに抑制することができる。

[0079] 本実施形態である絶縁基板10においては、セラミックス基板11と、このセラミックス基板11の一方の面に接合された回路層12と、セラミックス基板11の他方の面に接合された金属層13と、を有しており、回路層12および金属層13となる銅板が本実施形態である純銅材で構成されているので、セラミックス基板11との接合時における結晶粒の成長が抑制され、かつ結晶粒径のバラつきが抑制されて均一な結晶組織を有しており、安定して使用することができる。

[0080] 本実施形態である電子デバイス1においては、上述の絶縁基板10と、この絶縁基板10の回路層12上に搭載された電子部品3とを有しているので、回路層12および金属層13となる銅板が均一な結晶組織を有しており、安定して使用することができる。

[0081] 以上、本発明の実施形態である純銅材について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的要件を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、上述の実施形態では、純銅材の製造方法の一例について説明したが、純銅材の製造方法は、実施形態に記載したものに限定されることはなく、既存の製造方法を適宜選択して製造してもよい。

また、上述した製造方法は、圧延工程を有しており、本実施形態の純銅材は、純銅圧延材と言うこともできる。

実施例

[0082] 以下に、本発明の効果を確認すべく行った確認実験の結果について説明する。

[0083] 帯熔融精製法により、P濃度を0.001massppm以下に精製して、純度99.999mass%の5Nの純銅を得た。この純銅からなる原料を高純度グラファイト坩堝内に装入して、Arガス雰囲気とされた雰囲気の炉内において高周波誘導加熱により溶解した。

6N（純度99.9999mass%以上）の高純度銅と2N（純度99mass%以上）の元素を用いて、1mass%の各種元素を含む母合金を作製した。得られた銅溶湯内に母合金を添加して、表1，2に示す成分組成に調製し、銅合金溶湯を得た。得られた銅合金溶湯をグラファイト鑄型に注湯して、鑄塊を製出した。

なお、鑄塊の大きさは、厚さ約100mm×幅約100mm×長さ約150～200mmとした。

[0084] 得られた鑄塊に対して、Arガス雰囲気中において、900℃で4時間の加熱を行い、表3，4に示す圧延率で、熱間圧延工程を実施した。

次に、熱間圧延工程で生成した酸化被膜を除去するために表面研削を実施し、所定の大きさに切断を行った。その後、適宜最終厚みになるように厚みを調整して切断を行った。

切断されたそれぞれの熱間圧延後の銅素材に対して、表3，4に記載された条件にて、第1圧延工程、第1熱処理工程、第2圧延工程、第2熱処理工程、第3圧延工程、第3熱処理工程、および、調質圧延工程を実施し、それぞれ、厚さ0.8mmで幅が約100mmの特性評価用条材（純銅材）を製

出した。ここで、第1熱処理工程、第2熱処理工程、第3熱処理工程では、ソルトバスにて熱処理を行い、昇温速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上であることを確認した。また、比較例2以外の例では、以下のように圧延方向を調整して圧延を行った。第2圧延工程とは圧延方向を逆方向にした条件で第3圧延工程を行った。また、第3圧延工程とは圧延方向を逆方向にした条件で調質圧延を行った。比較例2は全て順方向に圧延を行った。

[0085] そして、以下の項目について評価を実施した。

[0086] (組成分析)

得られた鋳塊から測定試料を採取し、S、Oの含有量は赤外線吸収法で測定し、その他の元素の含有量はグロー放電質量分析装置(GD-MS)を用いて測定した。なお、測定は試料中央部と幅方向端部の二カ所で測定を行い、含有量の多い方をそのサンプルの含有量とした。

[0087] (平均結晶粒径)

得られた特性評価用条材から $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ のサンプルを切り出し、SEM-EBSD(Electron Backscatter Diffraction Patterns)測定装置によって、平均結晶粒径を測定した。電子顕微鏡の条件及びEBSD検出器の条件を以下に示す。

(電子顕微鏡の条件)

観察倍率又は測定視野の面積： $400\text{ }\mu\text{ m} \times 800\text{ }\mu\text{ m}$

加速電圧： 20 kV

ワーキングディスタンス： 20 mm

試料傾斜角度： 70°

(EBSD検出器の条件)

解析ソフト名：EDAX/TSL社製(現 AMETEK社)OIM Data Analysis ver. 8.6

CI値(信頼係数)： 0.1 よりも大きな測定点を解析に用いた。

粒界角度差： 5° 以上を粒界とみなした。

ミニマムグレインサイズ： 2 step 以上を結晶粒とみなした。

ステップサイズ：1 μm

双晶の扱い：双晶を粒界とみなした。

圧延面を耐水研磨紙、ダイヤモンド砥粒を用いて機械研磨を行った。次いで、コロイダルシリカ溶液を用いて仕上げ研磨を行った。その後、走査型電子顕微鏡を用いて、試料表面の測定範囲内の個々の測定点（ピクセル）に電子線を照射し、電子線後方散乱回折法による方位解析により、隣接する測定点間の方位差が 5° 以上である測定点間の境界を結晶粒界とした。隣接する測定点間の方位差が 5° 以上 15° 未満である測定点間の境界を小角粒界とした。隣接する測定点間の方位差が 15° 以上である測定点間の境界を大角粒界とした。この際、双晶境界も大角粒界とした。また、各サンプルで100個以上の結晶粒が含まれるように測定範囲を調整した。得られた方位解析結果から大角粒界を用いて結晶粒界マップを作成した。JIS H 0501の切断法に準拠し、結晶粒界マップに対して、縦、横の方向に所定長さの線分を所定の間隔で5本ずつ引いた。完全に切られる結晶粒の数を数え、その切断長さの平均値を平均結晶粒径として算出した。

[0088] (EBSD)

特性評価用条材から20 mm×20 mmのサンプルを切り出し、圧延面を耐水研磨紙、ダイヤモンド砥粒を用いて機械研磨を行った。次いで、コロイダルシリカ溶液を用いて仕上げ研磨を行った。そして、EBSD測定装置（FEI社製Quanta FEG 450，EDAX／TSL社製（現 AMETEK社）OIM Data Collection）と、解析ソフト（EDAX／TSL社製（現 AMETEK社）OIM Data Analysis ver. 8.6）を用いて、電子線の加速電圧15 kV、1 μm の測定間隔のステップで1 mm²以上の測定面積にて、試料の圧延面（観察面）をEBSD法により測定した。電子線の加速電圧以外の電子顕微鏡の条件及びEBSD検出器の条件は、上述した平均結晶粒径の測定の際の条件と同様であった。測定結果をデータ解析ソフトOIMにより解析して各測定点のCI（Confidence Index）値を得た。CI値が0.1以

下である測定点を除いて、データ解析ソフトOIMにより各結晶粒の方位差の解析を行った。隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上であるピクセル間の境界を結晶粒界とみなして、全結晶粒について解析を行った。

[0089] (結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle))

測定範囲において、結晶粒界を挟んで隣接する結晶間の角度差を求めた。全ての隣り合う結晶間の角度差を測定し、その角度差の平均値を求めた。なお、隣接する結晶間の角度差が $5 \sim 65^{\circ}$ の範囲の結晶粒界を対象として、隣接する結晶間の角度差を計測した。計測された測定領域での角度差の平均値(数平均)を、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差とした。

[0090] (小角粒界比率)

隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上であるピクセル間の境界を結晶粒界とした。隣接するピクセル間の方位差が 5° 以上 15° 未満であるピクセル間の境界を小角粒界とした。隣接するピクセル間の方位差が 15° 以上であるピクセル間の境界を大角粒界とした。以下の式により、小角粒界比率を算出した。

$$(\text{小角粒界比率}) = (\text{小角粒界の長さ}) / (\text{結晶粒界の全長さ})$$

$$(\text{結晶粒界の全長さ}) = (\text{小角粒界の長さ}) + (\text{大角粒界の長さ})$$

[0091] (LAM (Local Average Misorientation) の平均値)

EBSDF法により測定されるLAM (Local Average Misorientation) 値は、カーネル領域内の全ての隣接点間の方位差を測定して、得られた方位差の平均値である。なお、近接次数を1として、(1st)ピクセル間で 5° 以下の角度差のものを対象として計算を行った。測定領域でのLAM値の平均値(数平均)を、LAMの平均値とした。

[0092] (化合物の個数密度)

特性評価用条材から測定試料を採取し、圧延面に対してCP研磨を行った。FE-SEM (電界放出型走査電子顕微鏡) を用い、2000倍の視野 (

約 $2500 \mu\text{m}^2$ ／視野) で50領域の観察を行った。50領域での観察結果から化合物(Ca, Sr, Ba及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物)の個数密度を算出した。

[0093] (化合物の同定)

特性評価用条材からFIB(Focused Ion Beam)法を用いて化合物を観察するためのサンプルを作製した。そのサンプルに対して、透過型電子顕微鏡(TEM:日本電子株式会社製、JEM-2010F)を用いて粒子観察を行い、EDX分析(エネルギー分散型X線分光法)を実施し、化合物がCa, Sr, Ba及びCuの少なくとも一種以上を含有する粒子であるかどうかを確認した。

また、観察された化合物についてEDX分析と電子線回折分析を実施し、化合物が、 Cu_5Ca (空間群 $P6/mmm(191)$)、 Cu_5Sr (空間群 $P6/mmm(191)$)、 Cu_{13}Ba ($Fm-3c(226)$)から選択される一種または二種以上を含むかどうかを確認した。

表中の「化合物の有無」の欄においては、上述の観察の結果、 Cu_5Ca 、 Cu_5Sr 、 Cu_{13}Ba から選択される一種または二種以上を含む化合物が観察された場合を「B」(present)、観察されなかった場合を「D」(absent)と表記した。

ここで、図3A、図3Bに、本発明例5における化合物の観察結果を示す。観察された化合物が Cu_5Ca を含むことが確認された。

[0094] (加圧熱処理後の結晶粒径 d_{ave})

上述の特性評価用条材から $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ のサンプルを切り出した。セラミックス板(材質: Si_3N_4 、 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times$ 厚さ 0.32mm)の両面にペースト状の活性銀ろう材(東京ブレイズ製TB-608T)を塗布した。上述のサンプル(純銅板)2枚の間にセラミックス板を挟み込み、加圧圧力 0.59MPa の荷重をかけた状態で熱処理を行った。熱処理は以下の条件で行った。 850°C の炉に、積層した純銅板およびセラミックス板を投入し、材温が 850°C になったことを熱電対にて確認してから60分

保持し、加熱が終わった後に常温になるまで炉冷（炉内で冷却）を行った。
常温まで温度が低下した後に、純銅板の圧延面について平均結晶粒径 d_{ave} を以下の方法で測定した。

[0095] まず、圧延面（セラミックス板と接していない面）を耐水研磨紙、ダイヤモンド砥粒を用いて機械研磨を行った。次いで、コロイダルシリカ溶液を用いて仕上げ研磨を行った。その後、エッチングを行い、圧延面（観察面）を光学顕微鏡で観察した。JIS H 0501の切断法に準拠し、縦、横の方向に所定長さの線分を所定の間隔で5本ずつ引いた。完全に切られる結晶粒の数を数え、その切断長さの平均値を平均結晶粒径とした。平均結晶粒径が $200\mu\text{m}$ 以下の場合を「A」（excellent）とした。平均結晶粒径が $200\mu\text{m}$ を超えて $300\mu\text{m}$ 以下の場合を「B」（good）とした。平均結晶粒径が $300\mu\text{m}$ を超えて $500\mu\text{m}$ 以下の場合を「C」（fair）とした。平均結晶粒径が $500\mu\text{m}$ を超える場合を「D」（poor）とした。

[0096] （加圧熱処理後の粒径のばらつき）

上述のように、加圧熱処理を施した試験片 $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ の範囲内において双晶を除き、最も粗大な結晶粒の長径と短径の平均値を最大結晶粒径 d_{max} とした。ここで、最も粗大な結晶粒に引いた線分のうち、粒界によって切断される線分の長さの最大値を長径とした。そして、長径に垂直な線分のうち、粒界によって切断される線分の長さの最大値を短径とした。この最大結晶粒径 d_{max} と上述の平均結晶粒径 d_{ave} との比 d_{max}/d_{ave} が15以下の場合を「B」（good）と評価し、 d_{max}/d_{ave} が15を超え20以下の場合を「C」（fair）と評価し、 d_{max}/d_{ave} が20を超えた場合を「D」（poor）と評価した。

[0097]

[表1]

成分組成(質量比)																				
	Cu (%)	Ca (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	A		S (ppm)	Se (ppm)	Te (ppm)	S+Se +Te (ppm)	O (ppm)	P (ppm)	Ag (ppm)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Ag+Fe +Pb (ppm)	Mg (ppm)	B		A/B
					Ca+Sr +Ba (ppm)													P+S+Se +Te+O (ppm)		
本発明例	1	99.96以上	0.00	0.00	0.00	0.00	1.80	0.10	0.00	1.90	1.69	2.05	12.00	1.20	0.11	13.31	0.00	5.64		0.0
	2	99.96以上	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00	0.32	1.44	4.76	0.90	0.10	14.00	1.70	0.12	15.82	0.00	5.76		0.0
	3	99.96以上	0.00	0.00	0.00	0.00	5.00	1.17	1.06	7.23	1.72	1.61	8.00	0.10	0.05	8.15	52.00	10.56		0.0
	4	99.96以上	6.00	0.10	0.20	6.30	3.00	1.11	0.23	4.34	2.23	2.84	5.00	1.40	0.15	6.55	0.00	9.41		0.7
	5	99.96以上	25.00	0.00	0.00	25.00	4.00	0.20	0.10	4.30	1.94	0.05	12.00	0.20	0.13	12.33	0.00	6.29		4.0
	6	99.96以上	40.00	5.00	0.10	45.10	3.00	1.77	1.53	6.30	4.08	2.29	7.00	0.60	0.16	7.76	0.00	12.67		3.6
	7	99.96以上	50.00	0.20	5.00	55.20	4.00	0.02	0.80	4.82	3.99	1.41	0.03	0.01	0.01	0.05	0.00	10.22		5.4
	8	99.96以上	75.00	5.00	1.00	81.00	4.00	0.64	0.33	4.97	3.54	0.92	4.00	0.40	0.02	4.42	0.00	9.43		8.6
	9	99.96以上	20.00	15.00	0.10	35.10	4.00	1.34	1.79	7.13	2.18	0.00	9.00	0.10	0.01	9.11	0.00	9.31		3.8
	10	99.96以上	10.00	35.00	5.00	50.00	3.00	0.44	1.80	5.24	0.82	1.27	11.00	0.60	0.07	11.67	0.00	7.33		6.8
	11	99.96以上	0.03	55.00	0.20	55.23	3.00	0.05	0.76	3.81	0.54	2.04	6.00	1.10	0.09	7.19	0.00	6.39		8.6
	12	99.96以上	5.00	85.00	0.02	90.02	4.00	1.66	0.07	5.73	3.92	0.15	9.00	0.40	0.02	9.42	0.00	9.80		9.2
	13	99.96以上	0.10	0.02	22.00	22.12	4.00	1.51	0.24	5.75	4.46	0.32	12.00	0.40	0.09	12.49	0.00	10.53		2.1
	14	99.96以上	15.00	0.01	39.00	54.01	4.00	1.75	1.31	7.06	3.81	0.03	1.00	0.20	0.20	1.40	0.00	10.90		5.0
	15	99.96以上	16.00	2.00	58.00	76.00	5.00	0.68	0.81	6.49	1.46	0.57	11.00	1.20	0.05	12.25	41.00	8.52		8.9

[表2]

成分組成(質量比)																				
	Cu (%)	Ca (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)	A		S (ppm)	Se (ppm)	Te (ppm)	S+Se +Te (ppm)	O (ppm)	P (ppm)	Ag (ppm)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Ag+Fe +Pb (ppm)	Mg (ppm)	B		A/B
					Ca+Sr +Ba (ppm)													P+S+Se +Fe+O (ppm)		
本発明例	16	99.96以上	5.00	0.02	10.00	15.02	4.00	0.53	1.91	6.44	4.75	0.48	11.00	1.50	0.19	12.69	90.00	11.67		1.3
	17	99.96以上	150.00	0.01	0.05	150.06	5.00	1.20	1.20	7.40	1.20	2.99	15.00	0.10	0.06	15.16	0.00	11.59		12.9
	18	99.96以上	180.00	25.00	5.00	210.00	4.00	0.05	0.72	4.77	63.00	1.56	11.00	0.70	0.18	11.88	0.00	69.33		3.0
	19	99.96以上	260.00	5.00	1.00	266.00	0.40	0.02	0.00	0.42	51.00	0.68	7.00	0.60	0.19	7.79	0.00	52.10		5.1
	20	99.96以上	56.00	100.00	45.00	201.00	5.00	0.76	1.86	7.62	4.68	2.59	14.00	0.90	0.11	15.01	0.00	14.89		13.5
	21	99.96以上	35.00	80.00	55.00	170.00	4.00	1.76	0.56	6.32	0.60	1.21	6.00	1.80	0.19	7.99	0.00	8.13		20.9
	22	99.96以上	110.00	15.00	10.00	135.00	0.10	0.01	0.01	0.12	3.26	1.59	15.00	0.70	0.01	15.71	10.00	4.97		27.2
	23	99.96以上	35.00	50.00	120.00	205.00	5.00	1.14	0.51	6.65	0.12	0.75	6.00	0.70	0.14	6.84	0.00	7.52		27.3
	24	99.96以上	55.00	55.00	50.00	160.00	4.00	0.91	1.24	6.15	4.01	1.02	12.00	1.50	0.07	13.57	94.00	11.18		14.3
	25	99.90以上	91.00	95.00	85.00	271.00	5.00	0.54	1.75	7.29	80.00	0.66	12.00	1.60	0.07	13.67	55.00	87.95		3.1
比較例	26	99.96以上	350.00	15.00	5.00	370.00	3.00	1.84	1.31	6.15	3.87	1.34	15.00	1.40	0.14	16.54	0.00	11.36		32.6
	27	99.96以上	30.00	0.00	0.00	30.00	3.00	0.10	0.10	3.20	2.00	0.10	11.00	0.20	0.10	11.30	0.00	5.30		5.7
	1	99.96以上	200.00	0.00	0.00	200.00	1.00	0.20	0.10	1.30	2.40	1.69	13.00	0.80	0.10	13.90	0.00	5.39		37.1
	2	99.96以上	3.00	0.10	0.00	3.10	3.00	0.10	0.20	3.30	5.00	2.60	9.00	0.10	0.10	9.20	5.00	10.90		0.3
	3	99.96以上	0.10	0.00	0.10	0.20	2.00	0.10	0.10	2.20	4.00	1.30	8.00	0.20	0.10	8.30	0.00	7.50		0.0
	4	99.96以上	4.00	0.10	0.10	4.20	2.00	0.00	0.00	2.00	2.00	0.20	10.00	0.10	0.10	10.20	0.00	4.20		1.0
	5	99.96以上	0.10	0.10	0.10	0.30	4.00	0.10	0.10	4.20	10.00	1.80	9.00	0.10	0.10	9.20	10.00	16.00		0.0

[表3]

	製造工程									
	熱間圧延		第1圧延		第1熱処理		第2圧延		第2熱処理	
	圧延率 (%)		圧延率 (%)		温度 (°C)	時間 (秒)	圧延率 (%)		温度 (°C)	時間 (秒)
1	80		80		800	60	10		650	60
2	80		60		750	60	10		750	960
3	80		80		750	60	10		850	1500
4	80		70		900	60	20		800	660
5	80		70		850	60	25		900	1500
6	80		60		800	60	10		700	480
7	80		70		800	60	10		650	540
8	80		80		850	60	10		800	300
9	80		60		750	60	15		800	1200
10	80		60		800	60	15		800	960
11	80		70		850	60	25		800	480
12	80		60		800	60	15		800	1380
13	80		80		700	60	25		800	1440
14	80		60		900	60	10		650	1200
15	80		70		900	60	10		750	720
本発明例										
				第3圧延		第3熱処理		調質圧延		
				圧延率 (%)		温度 (°C)	時間 (秒)	圧延率 (%)		
						830	1320	10		10
						700	1560	10		10
						850	840	10		10
						850	1560	10		15
						800	780	10		15
						850	1620	10		5
						650	1320	10		15
						800	1620	15		10
						950	1440	25		25
						750	360	10		10
						750	1740	10		0
						900	1740	25		0
						850	1140	10		20
						700	240	30		5
						900	1860	15		10

[0100]

[表4]

	製造工程									
	熱間圧延		第1圧延		第1熱処理		第2圧延		第2熱処理	
	圧延率 (%)		圧延率 (%)		温度 (°C)	時間 (秒)	圧延率 (%)		温度 (°C)	時間 (秒)
本発明例	16	80	80	80	750	60	25	750	840	360
	17	80	70	70	750	60	10	750	1500	900
	18	80	60	60	850	60	10	750	480	240
	19	80	60	60	750	60	25	700	1020	1740
	20	80	80	80	900	60	25	800	1260	1500
	21	80	60	60	700	60	10	900	720	660
	22	80	60	60	900	60	20	850	1680	900
	23	80	80	80	700	60	10	700	1080	720
	24	80	60	60	850	60	15	950	1560	540
	25	80	70	70	900	60	10	700	720	780
比較例	26	80	80	80	600	60	25	700	720	600
	27	80	60	60	800	60	10	800	60	60
	1	80	50	50	550	60	50	500	1800	60
	2	80	50	50	800	60	20	550	600	60
	3	80	50	50	400	60	20	450	60	60
	4	80	60	60	700	60	25	650	60	60
	5	80	50	50	700	60	50	650	60	60

※比較例2: 圧延方向が第2圧延と同一方向

[表5]

	評価							
	平均結晶粒径 (μm)	平均 misorientation angle ($^{\circ}$)	小傾角 粒界比率 (%)	LAMの 平均値 ($^{\circ}$)	化合物の 個数 (10^{-4} 個/ μm^2)	化合物の 有無	加圧熱処理後	
							平均 結晶粒径	粒径 ばらつき
1	57	47	6	0.46	0.8	D	B	B
2	37	47	6	0.45	0.5	D	B	B
3	75	50	4	0.33	1.0	D	B	B
4	68	49	8	0.36	0.4	B	C	B
5	35	49	9	0.58	40.4	B	A	B
6	65	57	3	0.31	57.6	B	A	B
7	53	46	9	0.58	70.3	B	A	B
8	40	49	5	0.45	95.7	B	B	B
9	93	40	21	1.30	47.0	B	B	C
10	52	56	6	0.45	64.3	B	A	B
11	46	53	1	0.17	71.2	B	A	B
12	76	52	1	0.17	104.3	B	A	B
13	45	46	12	0.72	35.9	B	B	C
14	53	50	3	0.31	65.3	B	A	B
15	84	51	6	0.45	88.7	B	A	B

本発明例

[0102]

[表6]

	評価							
	平均結晶粒径 (μm)	平均 misorientation angle ($^{\circ}$)	小傾角 粒界比率 (%)	LAMの 平均値 ($^{\circ}$)	化合物の 個数 (10^{-4} 個/ μm^2)	化合物の 有無	加圧熱処理後 平均 結晶粒径	加圧熱処理後 粒径 ばらつき
16	55	45	6	0.45	27.7	B	A	B
17	31	49	14	1.51	162.0	B	C	B
18	50	43	12	0.72	224.5	B	B	B
19	60	44	9	0.58	278.2	B	B	B
20	51	51	1	0.17	212.5	B	A	B
21	61	44	6	0.45	182.9	B	B	B
22	56	51	6	0.45	149.4	B	A	B
23	56	56	3	0.31	217.6	B	A	B
24	41	40	12	0.72	172.8	B	B	B
25	56	41	21	1.51	283.3	B	C	C
26	53	42	17	1.53	341.5	B	C	C
27	10	40	4	0.33	33.0	B	B	B
1	7	38	21	1.63	198.2	B	D	D
2	19	34	22	2.00	9.8	D	C	D
3	33	35	26	2.31	16.3	D	D	D
4	9	38	24	1.91	12.1	D	D	D
5	39	35	22	1.87	8.5	D	C	D

本発明例

比較例

[0103] 比較例1においては、平均結晶粒径が $7\mu\text{m}$ であり、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) の平均値が 38° となっており、加圧熱処理後に結晶粒が粗大化し、粒径のばらつきも大きくなった。

- [0104] 比較例2においては、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) の平均値が 34° となっており、加圧熱処理後の結晶粒径のばらつきが大きくなった。
- [0105] 比較例3においては、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) の平均値が 35° となっており、加圧熱処理後に結晶粒が粗大化し、粒径のばらつきも大きくなった。
- [0106] 比較例4においては、平均結晶粒径が $9\mu\text{m}$ であり、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) の平均値が 38° となっており、加圧熱処理後に結晶粒が粗大化し、粒径のばらつきも大きくなった。
- [0107] 比較例5においては、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) の平均値が 35° となっており、加圧熱処理後の結晶粒径のばらつきが大きくなった。
- [0108] これに対して、本発明例1～27においては、平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ 以上とされるとともに、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差 (Misorientation Angle) の平均値が 40° 以上とされており、加圧熱処理後の平均結晶粒径が小さく、かつ、粒径のばらつきの小さくなった。
- [0109] 以上のことから、本発明例によれば、熱処理後においても結晶組織の変化が少なく、かつ、結晶粒径のバラつきが抑制されて均一な結晶組織を得ることができる純銅材を提供可能であることが確認された。

産業上の利用可能性

- [0110] 本実施形態の純銅材は、ヒートシンクや厚銅回路等の電気・電子部品に好適に適用される。

符号の説明

- [0111] 1 電子デバイス
3 電子部品
10 絶縁基板

1 1 セラミックス基板

1 2 回路層

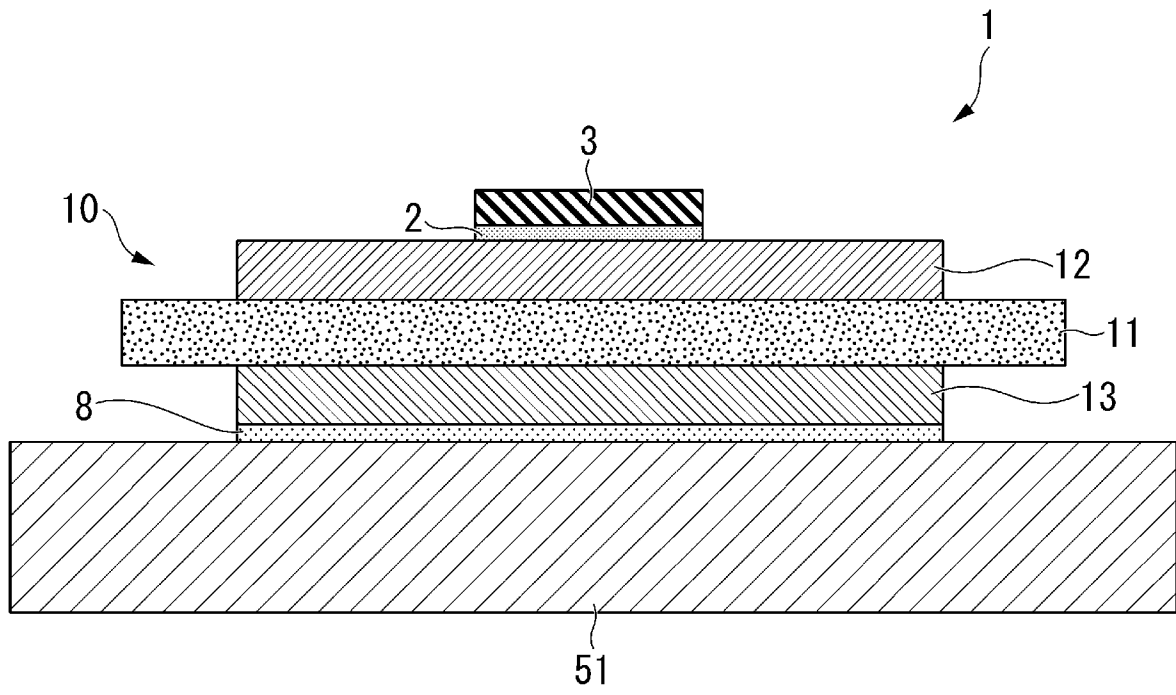
1 3 金属層

請求の範囲

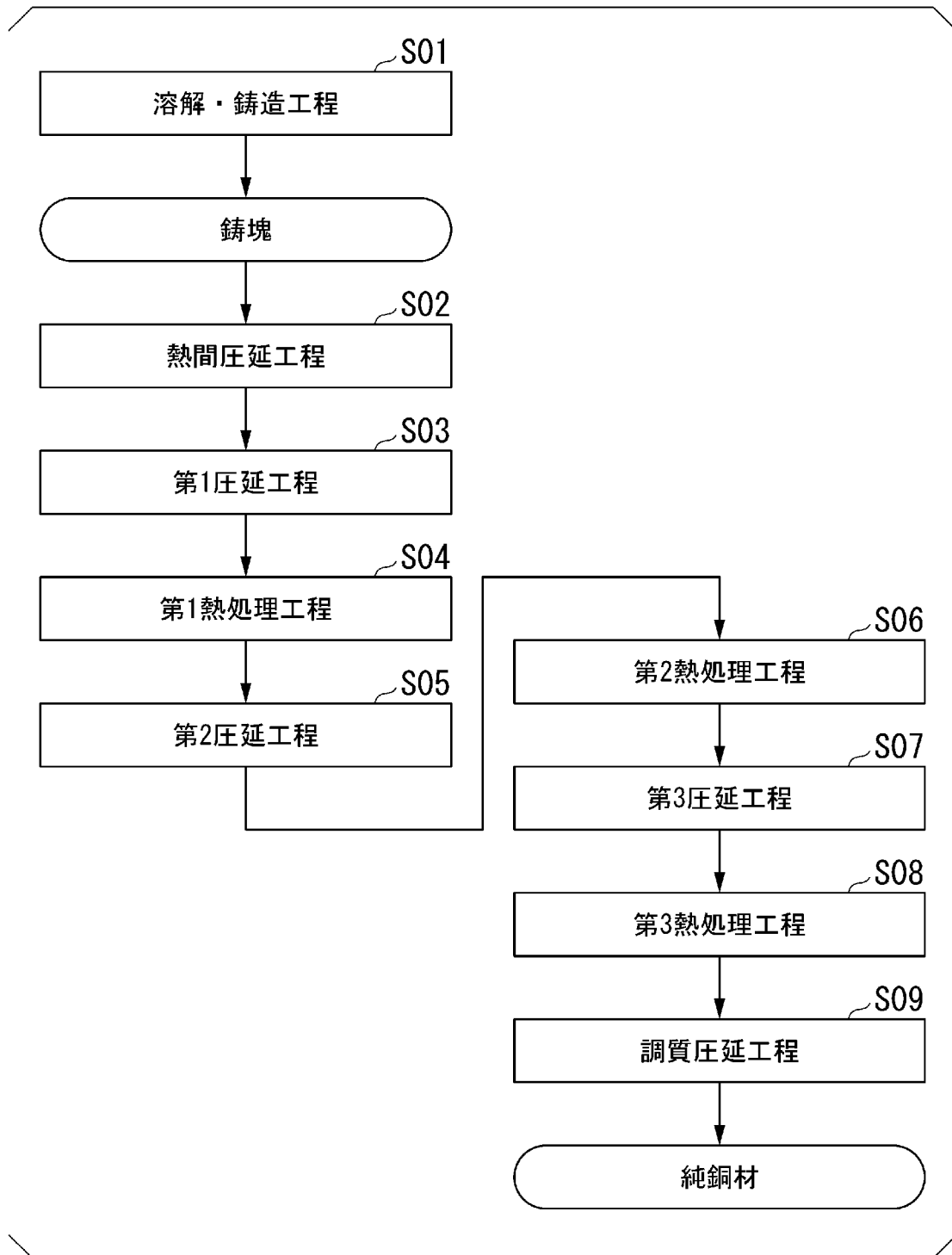
- [請求項1] Cuの含有量が99.9mass%以上99.999mass%以下の範囲内とされ、
- 圧延面における平均結晶粒径が10 μ m以上であり、
- EBSD法により1mm²以上の測定面積を測定間隔1 μ mのステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が5°以上である境界を結晶粒界とした場合に、結晶粒界を挟んで隣り合う結晶間の角度差（Misorientation Angle）の平均値が40°以上であることを特徴とする純銅材。
- [請求項2] EBSD法により1mm²以上の測定面積を測定間隔1 μ mのステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除いて解析し、隣接するピクセル間の方位差が5°以上である境界を結晶粒界とし、前記方位差が5°以上15°未満である境界を小角粒界とし、前記方位差が15°以上である境界を大角粒界とした場合に、
- 観察視野内における前記結晶粒界の全長さに対する前記小角粒界の長さの比である小角粒界比率が20%以下であることを特徴とする請求項1に記載の純銅材。
- [請求項3] EBSD法により1mm²以上の測定面積を測定間隔1 μ mのステップで測定して、データ解析ソフトOIMにより解析されたCI値が0.1以下である測定点を除き、隣接するピクセル間の方位差が5°以上である境界を結晶粒界とした場合に、LAM（Local Average Misorientation）の平均値が1.5°以下であることを特徴とする請求項1に記載の純銅材。
- [請求項4] Ca, Sr, Baから選択される一種または二種以上の添加元素を合計量で5massppm以上300massppm以下の範囲で含むことを特徴とする請求項1に記載の純銅材。

- [請求項5] 前記添加元素及びCuの少なくとも一種以上を含む化合物を有し、前記化合物の個数密度が 1×10^{-4} 個/ μm^2 以上であることを特徴とする請求項4に記載の純銅材。
- [請求項6] 前記化合物が Cu_5Ca 、 Cu_5Sr 、 Cu_{13}Ba から選択される一種または二種以上を含むことを特徴とする請求項5に記載の純銅材。
- [請求項7] S、Se、Teから選択される一種または二種以上を合計量で0.2massppm以上10.0massppm以下の範囲で含むことを特徴とする請求項1に記載の純銅材。
- [請求項8] Oの含有量が100massppm以下とされていることを特徴とする請求項1に記載の純銅材。
- [請求項9] Pの含有量が0.01massppm以上3.00massppm以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項1に記載の純銅材。
- [請求項10] Ca、Sr、Baの合計含有量Aと、P、S、Se、Te、Oの合計含有量Bとの質量比 A/B が1.0を超えていることを特徴とする請求項1に記載の純銅材。
- [請求項11] Ag、Fe、Pbから選択される一種または二種以上を合計量で0.5massppm以上50.0massppm以下の範囲で含むことを特徴とする請求項1に記載の純銅材。
- [請求項12] Mgを1massppm以上100massppm以下の範囲の量で含むことを特徴とする請求項1に記載の純銅材。
- [請求項13] セラミックス基板と、前記セラミックス基板の一方の面に接合された銅板と、を備え、前記銅板が請求項1から請求項12のいずれか一項に記載の純銅材で構成されていることを特徴とする絶縁基板。
- [請求項14] 請求項13に記載の絶縁基板と、前記絶縁基板に搭載された電子部品とを有することを特徴とする電子デバイス。

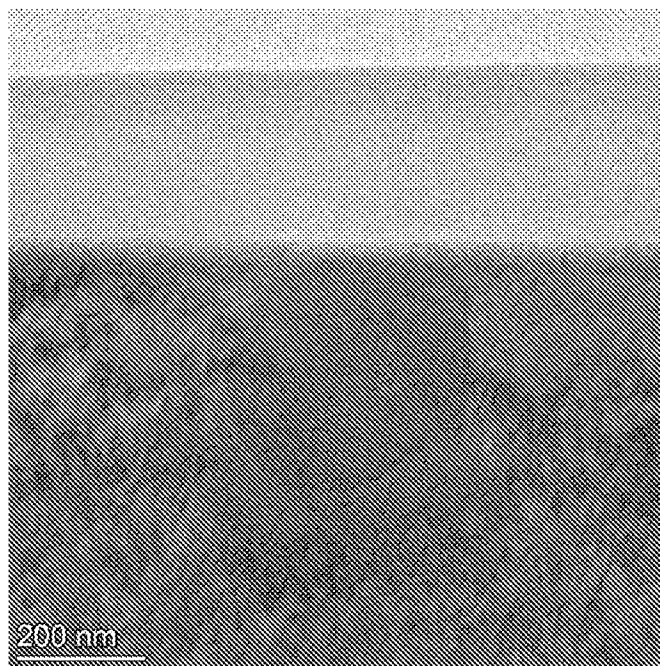
[図1]



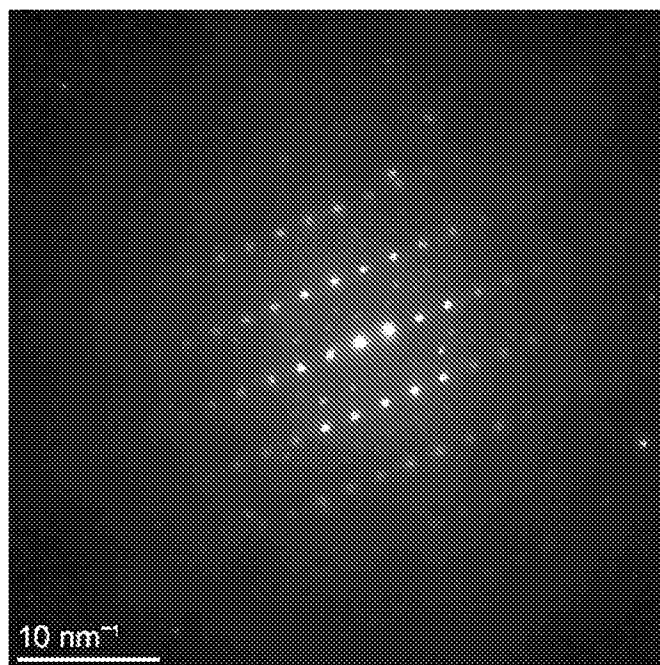
[図2]



[図3A]



[図3B]



電子線回折: Cu₅Ca
(空間群P6/mmm(191)) [-1 -1 2]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/027616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C22C 9/00**(2006.01)i; **C22F 1/00**(2006.01)i; **C22F 1/08**(2006.01)i; **H01B 1/02**(2006.01)i

FI: C22C9/00; C22F1/08 B; C22F1/00 605; C22F1/00 623; C22F1/00 627; C22F1/00 661A; C22F1/00 661Z; C22F1/00 681; C22F1/00 682; C22F1/00 683; C22F1/00 684C; C22F1/00 685Z; C22F1/00 686A; C22F1/00 691A; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/00 694A; H01B1/02 A; C22F1/00 604; C22F1/00 650A; C22F1/00 650F; C22F1/00 685A; C22F1/00 691Z; C22F1/00 694Z

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C9/00; C22F1/00; C22F1/08; H01B1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/177469 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 10 September 2021 (2021-09-10)	1-14
A	WO 2021/107096 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 03 June 2021 (2021-06-03)	1-14
A	WO 2021/177470 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 10 September 2021 (2021-09-10)	1-14
A	WO 2021/177461 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 10 September 2021 (2021-09-10)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 2023

Date of mailing of the international search report

24 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/027616**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/177460 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 10 September 2021 (2021-09-10)	1-14
A	WO 2020/162445 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 13 August 2020 (2020-08-13)	1-14
A	WO 2020/122112 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 18 June 2020 (2020-06-18)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/027616

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/177469	A1	10 September 2021	EP	4116448	A1	
				US	2023/0112081	A1	
				CN	115210394	A	
				KR	10-2022-0149682	A	
WO	2021/107096	A1	03 June 2021	EP	4067517	A1	
				US	2023/0002860	A1	
				CN	114787400	A	
				KR	10-2022-0107184	A	
WO	2021/177470	A1	10 September 2021	EP	4116451	A1	
				CN	115244197	A	
				KR	10-2022-0146483	A	
WO	2021/177461	A1	10 September 2021	EP	4116449	A1	
				US	2023/0090953	A1	
				CN	115244196	A	
				KR	10-2022-0149679	A	
WO	2021/177460	A1	10 September 2021	EP	4116450	A1	
				US	2023/0114969	A1	
				CN	115279929	A	
				KR	10-2022-0146466	A	
WO	2020/162445	A1	13 August 2020	US	2022/0064074	A1	
				EP	3922391	A1	
				CN	113348046	A	
				KR	10-2021-0123305	A	
WO	2020/122112	A1	18 June 2020	US	2022/0025486	A1	
				EP	3896179	A1	
				CN	112969805	A	
				KR	10-2021-0102191	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 9/00(2006.01)i; C22F 1/00(2006.01)i; C22F 1/08(2006.01)i; H01B 1/02(2006.01)i FI: C22C9/00; C22F1/08 B; C22F1/00 605; C22F1/00 623; C22F1/00 627; C22F1/00 661A; C22F1/00 661Z; C22F1/00 681; C22F1/00 682; C22F1/00 683; C22F1/00 684C; C22F1/00 685Z; C22F1/00 686A; C22F1/00 691A; C22F1/00 691B; C22F1/00 691C; C22F1/00 694A; H01B1/02 A; C22F1/00 604; C22F1/00 650A; C22F1/00 650F; C22F1/00 685A; C22F1/00 691Z; C22F1/00 694Z																							
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C22C9/00; C22F1/00; C22F1/08; H01B1/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/177469 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/107096 A1（三菱マテリアル株式会社）03.06.2021（2021-06-03）</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/177470 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/177461 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/177460 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/162445 A1（三菱マテリアル株式会社）13.08.2020（2020-08-13）</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2021/177469 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）	1-14	A	WO 2021/107096 A1（三菱マテリアル株式会社）03.06.2021（2021-06-03）	1-14	A	WO 2021/177470 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）	1-14	A	WO 2021/177461 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）	1-14	A	WO 2021/177460 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）	1-14	A	WO 2020/162445 A1（三菱マテリアル株式会社）13.08.2020（2020-08-13）	1-14
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																					
A	WO 2021/177469 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）	1-14																					
A	WO 2021/107096 A1（三菱マテリアル株式会社）03.06.2021（2021-06-03）	1-14																					
A	WO 2021/177470 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）	1-14																					
A	WO 2021/177461 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）	1-14																					
A	WO 2021/177460 A1（三菱マテリアル株式会社）10.09.2021（2021-09-10）	1-14																					
A	WO 2020/162445 A1（三菱マテリアル株式会社）13.08.2020（2020-08-13）	1-14																					
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。																							
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																							
国際調査を完了した日 13.10.2023		国際調査報告の発送日 24.10.2023																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小川 進 4K 8414 電話番号 03-3581-1101 内線 3435																					

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2020/122112 A1 (三菱マテリアル株式会社) 18.06.2020 (2020 - 06 - 18)	1-14

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/027616

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/177469	A1	10.09.2021	EP	4116448	A1	
				US	2023/0112081	A1	
				CN	115210394	A	
				KR	10-2022-0149682	A	
WO	2021/107096	A1	03.06.2021	EP	4067517	A1	
				US	2023/0002860	A1	
				CN	114787400	A	
				KR	10-2022-0107184	A	
WO	2021/177470	A1	10.09.2021	EP	4116451	A1	
				CN	115244197	A	
				KR	10-2022-0146483	A	
WO	2021/177461	A1	10.09.2021	EP	4116449	A1	
				US	2023/0090953	A1	
				CN	115244196	A	
				KR	10-2022-0149679	A	
WO	2021/177460	A1	10.09.2021	EP	4116450	A1	
				US	2023/0114969	A1	
				CN	115279929	A	
				KR	10-2022-0146466	A	
WO	2020/162445	A1	13.08.2020	US	2022/0064074	A1	
				EP	3922391	A1	
				CN	113348046	A	
				KR	10-2021-0123305	A	
WO	2020/122112	A1	18.06.2020	US	2022/0025486	A1	
				EP	3896179	A1	
				CN	112969805	A	
				KR	10-2021-0102191	A	