

(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
2009 年 10 月 8 日(08.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/123136 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/06 (2006.01) C22C 9/05 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) C22C 9/10 (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01) H01L 23/48 (2006.01)
C22C 9/02 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 9/04 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/056535
- (22) 国際出願日: 2009 年 3 月 30 日(30.03.2009)
- (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 2008-093888 2008 年 3 月 31 日(31.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日
鉱金属株式会社(Nippon Mining & Metals Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目 1 0
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大久保 光
浩(OOKUBO, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県
日立市白銀町 1 - 1 - 2 日鉱金属株式会社技
術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS Patent
International); 〒1030027 東京都中央区日本橋 3
丁目 1 3 番 1 1 号油脂工業会館 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CU-NI-SI ALLOY FOR ELECTRONIC MATERIALS

(54) 発明の名称: 電子材料用 Cu-Ni-Si 系合金

(57) Abstract: Corson alloy characteristics are improved by controlling the distribution profile of Ni-Si compound particles. Disclosed is a copper alloy for electronic materials comprising Ni: 0.4 to 6.0 mass% and Si: 0.1 to 2.0 mass%, and the remainder of which is composed of Cu and inevitable impurities, in which alloy for electronic materials, small Ni-Si compound particles with a particle size of 0.01 μm or greater and less than 0.05 μm , and large Ni-Si compound particles with a particle size of 0.05 μm or greater and less than 5.0 μm are present. The quantitative density of the small particles is 10^6 to 10^{10} particles per 1 mm^2 , and the quantitative density of the large particles is 1/10,000 to 1/10 the aforementioned quantitative density of the small particles.

(57) 要約: Ni-Si 化合物粒子の分布状態を制御することでコルソン系合金の特性向上を図る。Ni: 0.4~6.0 質量%、Si: 0.1~2.0 質量%を含有し、残部 Cu および不可避免の不純物から構成される電子材料用銅合金であって、粒径が 0.01 μm 以上で 0.05 μm 未満である Ni-Si 化合物小粒子と、粒径が 0.05 μm 以上で 5.0 μm 未満である Ni-Si 化合物大粒子が存在しており、小粒子の個数密度が 1 mm^2 当たり 10^6 - 10^{10} 個であり、大粒子の個数密度が前記小粒子の個数密度と比べて 1/10000 ~ 1/10 である電子材料用銅合金。

WO 2009/123136 A1

明 細 書

電子材料用Cu-Ni-Si系合金

技術分野

[0001] 本発明は析出硬化型銅合金に関し、とりわけ各種電子機器部品に用いるのに好適なCu-Ni-Si系合金に関する。

背景技術

[0002] リードフレーム、コネクタ、ピン、端子、リレー、スイッチ等の各種電子機器部品に使用される電子材料用銅合金には、基本特性として高強度及び高導電性(又は熱伝導性)を両立させることが要求される。近年、電子部品の高集積化及び小型化・薄肉化が急速に進み、これに対応して電子機器部品に使用される銅合金に対する要求レベルはますます高度化している。

[0003] 高強度及び高導電性の観点から、近年、電子材料用銅合金として従来のりん青銅、黄銅等に代表される固溶強化型銅合金に替わり、析出硬化型の銅合金の使用量が増加している。析出硬化型銅合金では、溶体化処理された過飽和固溶体を時効処理することにより、微細な析出物が均一に分散して、合金の強度が高くなると同時に、銅中の固溶元素量が減少し電気伝導性が向上する。このため、強度、ばね性などの機械的性質に優れ、しかも電気伝導性、熱伝導性が良好な材料が得られる。

[0004] 析出硬化型銅合金のうち、コルソン系合金と一般に呼ばれるCu-Ni-Si系銅合金は比較的高い導電性、強度、応力緩和特性及び曲げ加工性を兼備する代表的な銅合金であり、業界において現在活発に開発が行われている合金の一つである。この銅合金では、銅マトリックス中に微細なNi-Si系金属間化合物粒子を析出させることによって強度と導電率の向上が図れる。

[0005] Ni-Si化合物粒子の析出状態は合金特性に影響を与えることが知られている。

[0006] 特許3797736号公報(特許文献1)では、Ni-Si化合物粒子の粒径が $0.003\mu\text{m}$ 以上 $0.03\mu\text{m}$ 未満のもの(小粒子)及び $0.03\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ のもの(大粒子)が存在し、かつ小粒子/大粒子の数の比率が1.5以上とすることが記載されている。そして、粒径が $0.03\mu\text{m}$ 未満の小粒子は、主に合金の強度及び耐熱性を向上させ

るが剪断加工性にはあまり寄与しない。一方、粒径が $0.03\mu\text{m}$ 以上の大粒子は合金の強度及び耐熱性の向上にはあまり寄与しないが、剪断加工時に応力を集中的に受け、マイクロクラックの発生源となり剪断加工性を著しく向上させることが記載されている。そして、特許文献1に記載の銅合金は電気電子部品用銅合金として要求される強度や耐熱性などの特性を有するとともに、剪断加工性に優れた銅合金であることが述べられている。

特許文献1に記載の銅合金を製造する方法として、以下が開示されている。

1) Niの含有量が4wt%、Siの含有量が1wt%以上になると、晶出粒子の粗大化が特に発生しやすくなるので、晶出粒子の寸法を目的の範囲内とするには、Ni及びSi添加後溶湯を 1300°C 以上の温度に5分以上保持し、両者を完全に溶解させ、 casting 温度～凝固温度まで鑄型内での冷却速度を $0.3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上とする。

2) 熱間圧延後の熱延材を水中急冷し、さらに冷間圧延した材料を $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ で1分～2時間の加熱を行って大粒子を析出させる。その後、さらに冷間圧延を加え、今度は $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ で30分以上の加熱を行い小粒子を析出させる。

3) 熱間圧延終了時に冷却する際に急冷せず、 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ で1分～2時間保持して大粒子を析出させた後急冷する。さらに冷間圧延を加えた後、今度は $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ で30分以上の加熱を行って小粒子を析出させる。

[0007] 特許3977376号公報(特許文献2)では、銅合金の組織中のNi-Si析出物、それ以外の析出物の粒径、さらにその分布密度の割合と、結晶粒の粗大化抑制との関連に着目して、Ni及びSiからなる析出物Xと、NiとSiの一方若しくは両方を含有しない析出物Yを有し、前記析出物Xの粒径が $0.001\sim 0.1\mu\text{m}$ で、前記析出物Yの粒径を $0.01\sim 1\mu\text{m}$ とすることが記載されている。また、強度と曲げ加工性の両立を図るためには、析出物Xの数を析出物Yの20～2000倍とすることや、析出物Xの数を 1mm^2 あたり $10^8\sim 10^{12}$ 個、析出物Yの数を 1mm^2 あたり $10^4\sim 10^8$ 個とすることが記載されている。

特許文献2に記載の銅合金を製造する方法として、以下が開示されている。

鑄塊を熱間圧延する際、鑄塊を昇温速度 $20\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で加熱し、 $850\sim 1050^{\circ}\text{C}\times 0.5\sim 5$ 時間の間に熱間圧延し、熱間圧延の終了温度は $300\sim 700^{\circ}\text{C}$ とし

て急冷する。これにより析出物X及びYが生成する。熱間圧延後は、例えば、溶体化熱処理、焼鈍、冷間圧延を組み合わせ、所望の板厚にする。

前記溶体化熱処理の目的は鑄造や熱間加工時に析出したNiとSiを再固溶させると同時に再結晶させる熱処理である。前記溶体化熱処理の温度は添加したNi量によって調整を行い、例えば、Ni量が2.0～2.5質量%未満は650℃、2.5～3.0質量%未満は800℃、3.0～3.5質量%未満は850℃、3.5～4.0質量%未満は900℃、4.0～4.5質量%未満は950℃、4.5～5.0質量%は980℃とする。

特許文献1:特許3797736号公報

特許文献2:特許3977376号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1に記載の銅合金では小粒子と大粒子の個数について比率しか検討されておらず、粒子の個数密度については言及されていない。また、特許文献1では二回時効することで大粒子と小粒子をそれぞれ析出させるとしているが、二回目に析出させる小粒子は、一回目に比較して固溶しているNi、Si濃度が低いいため析出しにくく、数密度、粒子径ともに小さいため、強度に与える好影響が不十分である(後述する比較例5参照)。二回時効するという手法は、また一回目の時効によっては固溶するNi、Si量が変化してしまうため、粒子径、密度の制御が困難であるという問題もある。

[0009] 特許文献2に記載の銅合金ではNi-Si化合物粒子を粒径が0.001～0.1 μm の範囲においてしか制御しておらず、より粒径の大きなNi-Si化合物粒子が合金特性に与える影響について検討がされていない。特許文献2に記載の大粒子はNiとSiの一方若しくは両方を含有しない析出物である。このような大粒子は添加元素の量や温度条件によっては粗大化して、曲げ加工性に悪影響を与えやすくなる(後述する比較例15、16及び17参照)。

[0010] そこで、本発明ではNi-Si化合物粒子の分布状態をより厳密に制御することでコルソン系合金の特性向上を図ることを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者は上記課題を解決するために鋭意研究を重ねたところ、銅マトリックス中に析出するNi-Si化合物粒子を、主として結晶粒内に析出しやすい粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上で $0.05\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物粒子(小粒子)と、主として結晶粒界に析出しやすい粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上で $5.0\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物粒子(大粒子)に分けてそれぞれの大きさと個数密度を制御することで強度及び導電率のバランスに優れ、曲げ加工性も良好なコルソン系合金を得ることができていることが分かった。具体的には、小粒子を $0.01\mu\text{m}$ 以上で $0.05\mu\text{m}$ 未満の範囲の大きさに制御してその個数密度を 1mm^2 当たり 10^6-10^{10} 個に制御するとともに、大粒子を $0.05\mu\text{m}$ 以上で $5.0\mu\text{m}$ 未満の範囲の大きさに制御してその個数密度を前記小粒子の個数密度に対して $1/10000\sim 1/10$ とすることが有効であることを見いだした。
- [0012] かかる知見を基礎として完成した本発明は一側面において、Ni:0.4~6.0質量%、Si:0.1~2.0質量%を含有し、残部Cuおよび不可避的不純物から構成される電子材料用銅合金であって、Ni:0.4~6.0質量%、Si:0.1~2.0質量%を含有し、残部Cuおよび不可避的不純物から構成される電子材料用銅合金であって、粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上で $0.05\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物小粒子と、粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上で $5.0\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物大粒子が存在しており、小粒子の個数密度が 1mm^2 当たり 10^6-10^{10} 個であり、大粒子の個数密度が前記小粒子の個数密度と比べて $1/10000\sim 1/10$ である電子材料用銅合金である。
- [0013] 本発明に係る電子材料用銅合金は一実施形態において、小粒子の平均粒径に対する大粒子の平均粒径の比が $2\sim 100$ である。
- [0014] 本発明に係る電子材料用銅合金は更に別の一実施形態において、平均結晶粒径が圧延方向に平行な厚み方向の断面から観察した時に円相当径で表して $5\sim 30\mu\text{m}$ である。
- [0015] 本発明に係る電子材料用銅合金は別の一実施形態において、更にCr、Co、Mg、Mn、Fe、Sn、Zn、Al及びPから選択される1種又は2種以上を合計で1.0質量%まで含有する。
- [0016] 本発明は別の一側面において、本発明に係る電子材料用銅合金からなる伸銅品である。

[0017] 本発明は更に別の一側面において、本発明に係る電子材料用銅合金を備えた電子部品である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、銅マトリクス中に析出したNi-Si化合物粒子による合金特性への恩恵をより効果的に享受できるので、コルソン系合金の特性向上を図ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0019] Ni及びSiの添加量

Ni及びSiは、適当な熱処理を施すことにより金属間化合物としてNi-Si化合物粒子(Ni_2Si 等)を形成し、導電率を劣化させずに高強度化が図れる。

SiやNi添加量は少なすぎると所望の強度が得られず、多すぎると高強度化は図れるが導電率が著しく低下し、熱間加工性が低下する。また、Ni中には水素が固溶することがあり、溶解鑄造時のブローホールの原因となったりするため、Ni添加量を多くすると中間の加工において破断の原因となる可能性がある。SiはCと反応したり、Oと反応したりするため、添加量が多いと極めて多くの介在物を形成し、曲げの際に破断の原因になる。

[0020] そこで、適切なSi添加量は0.1～2.0質量%であり、好ましくは0.2～1.5%である。適切なNi添加量は0.4～6.0質量%であり、好ましくは1.0～5.0%質量%である。

[0021] Ni-Si化合物粒子の析出物は化学量論組成で一般に構成されており、NiとSiの質量比を金属間化合物である Ni_2Si の質量組成比(Niの原子量×2:Siの原子量×1)に近づけることにより、すなわちNiとSiの質量比を $\text{Ni}/\text{Si}=3\sim7$ 、好ましくは3.5～5とすることにより良好な電気伝導性が得られる。Niの比率が上記質量組成比よりも高いと導電率が低下しやすく、Siの比率が上記質量組成比よりも高いと粗大なNi-Si晶出物により熱間加工性が劣化しやすい。

[0022] その他の元素の添加量

(1)Cr、Co

Cr、CoはCu中に固溶し、溶体化処理時の結晶粒の粗大化を抑制する。また合金強度が底上げされる。時効処理時にはシリサイドを形成して析出し、強度及び導電

率の改善に寄与することもできる。これらの添加元素は導電率をほとんど低下しないことから積極的に添加しても良いが、添加量が多い場合は逆に特性を損なう恐れがある。そこで、Cr及びCoは一方又は両方を合計で1.0質量%まで添加するのがよく、0.005～1.0質量%添加するのが好ましい。

(2) Mg、Mn

MgやMnはOと反応するため溶湯の脱酸効果が得られる。また、一般的に合金強度を向上させる元素として添加される元素である。最も有名な効果としては応力緩和特性の向上であり、いわゆる耐クリープ特性である。近年、電子機器の高集積化にともない、高電流が流れ、またBGAタイプのような熱放散性が低い半導体パッケージにおいては、熱により素材が劣化する恐れがあり、故障の原因となる。特に、車載する場合はエンジンまわりの熱による劣化が懸念され、耐熱性は重要な課題である。これらの理由で積極的に添加しても良い元素である。ただし、添加量が多すぎると曲げ加工性への悪影響が無視できなくなる。そこで、Mg及びMnは一方又は両方を合計で0.5質量%まで添加するのがよく、0.005～0.4質量%添加するのが好ましい。

(3) Sn

SnはMgと同様の効果がある。しかしMgと異なり、Cu中に固溶する量が多いため、より耐熱性が必要な場合に添加される。しかしながら、量が増えれば導電率は著しく低下する。よって、Snは0.5質量%まで添加するのがよく、0.1～0.4質量%質量%添加するのが好ましい。ただし、MgとSnを共に添加するときは導電率への悪影響を抑えるために両者の合計濃度を1.0質量%までとし、好ましくは0.8質量%までとするのが望ましい。

(4) Zn

Znははんだ脆化を抑制する効果がある。ただし、添加量が多いと導電率が低下するので、0.5質量%まで添加するのがよく、0.1～0.4質量%添加するのが好ましい。

(5) Fe、Al、P

これらの元素も合金強度を向上させることのできる元素である。必要に応じて添加すればよい。ただし、添加量が多いと添加元素に応じて特性が悪化するので、0.5

質量%まで添加するのがよく、0.005~0.4質量%添加するのが好ましい。

[0023] 上記のCr、Co、Mg、Mn、Sn、Fe、Al及びPは合計で1.0質量%を超えると製造性を損ないやすいので、好ましくはこれらの合計は1.0質量%以下とし、より好ましくは0.5質量%以下とする。

[0024] Ni-Si化合物粒子

本発明においては、銅マトリックス中に析出するNi-Si化合物粒子を小粒子と大粒子の二種類に分け、それぞれの個数密度及び粒径、さらにはそれらの相互関係も制御する。本発明において、小粒子とは粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上で $0.05\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物粒子を指し、大粒子とは粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上で $5.0\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物粒子を指す。小粒子は主として結晶粒内に析出した粒子であり、大粒子は主として結晶粒界に析出した粒子である。また、Ni-Si化合物粒子とは、元素分析によってNi及びSiの両者が検出される粒子のことを指す。小粒子は主に合金の強度及び耐熱性に寄与し、大粒子は主に導電率の維持及び結晶粒の微細化に寄与する。

[0025] 結晶粒内に析出するNi-Si化合物粒子は一般に数十nm程度の微細な析出物となることができる。そのうち、 $0.05\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物粒子は転位のピン止め効果を有するため、転位密度が高くなり、合金全体の強度が向上しやすい。この程度の粒径のNi-Si化合物粒子は粒子間距離が小さく、数も多いために強度に寄与する率が高い。また、加熱時による転移の移動を妨げる作用があることから、耐熱性を向上させる。

しかしながら、この程度の大きさの粒子、とりわけ $0.01\mu\text{m}$ 未満のNi-Si化合物粒子は大きなひずみが増えられると剪断されて粒子の表面積が減少するために、剪断に必要な力が減少する。従って転位ループが残されずに転位密度が高くない。従って $0.01\mu\text{m}$ 未満のNi-Si化合物粒子は強度に寄与しにくい。剪断された粒子は銅母相中に再度固溶し、導電率の低下を招くおそれもある。また、剪断された粒子は再結晶の核生成サイトとして働かないので、再結晶粒も粗大になる可能性が高くなる。粗大な結晶粒は強度や曲げ性に悪影響を与える。

[0026] 従って、粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上で $0.05\mu\text{m}$ 未満の小粒子の個数密度を制御する

ことが有利となる。小粒子は強度向上に大きく寄与する一方で多くなると導電率を低下させやすいことから、強度及び導電率のバランスを図る上では、小粒子の個数密度を 1mm^2 当たり 10^6-10^{10} 個とすることが必要である。小粒子の個数密度は、透過型電子顕微鏡で組織観察して測定することができる。

[0027] 一方、結晶粒界に析出するNi-Si化合物粒子は一般に数百nm～数 μm 程度の大きさの析出物となることができる。そのうち、 $0.05\mu\text{m}$ 以上で $5.0\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物粒子は剪断されない強い粒子として作用することができる。小粒子と同様に合金の強度と耐熱性を向上させることができるが、粒径が大きいため粒子の数が少なく、粒子間距離が大きいため強度、耐熱性への寄与は小粒子より小さい。しかしながら大きなひずみが増えられても剪断されないために、導電率の低下がほとんど無い。また、剪断されない粒子は再結晶の際の核生成サイトとして働くことができる。従って、大粒子によって微細な結晶粒が形成しやすくなる。微細な結晶粒は特に強度及び曲げ性に寄与する。大きさが $5.0\mu\text{m}$ を超える粒子が増加していくと、小粒子の形成に利用されるべきNi及びSiが不足して強度が低下しやすくなる。材料にAgめっきなどを行った場合に局所的にめっき厚が厚くなり、突起状の欠陥を招くおそれもある。

[0028] 従って、 $0.05\mu\text{m}$ 以上で $5.0\mu\text{m}$ 未満の大粒子の個数密度を制御することが有利となる。大粒子は結晶粒の微細化や導電率の向上に寄与する一方で多くなると小粒子の個数密度を低下させやすいことから、大粒子と小粒子の数の比が適切な範囲に無い場合、強度-導電率の両立はバランスが崩れる。具体的には、大粒子が多くなれば強度が低下し、小粒子が多くなれば導電率が低下する。そこで、強度及び導電率のバランスを図る上では、 $0.05\mu\text{m}$ 以上で $5.0\mu\text{m}$ 未満の粒径範囲における個数密度を小粒子と比べて $1/10000\sim 1/10$ とすることが必要である。大粒子の個数密度は、走査電子顕微鏡で組織観察して測定することができる。

[0029] 小粒子及び大粒子の平均粒径の差を適切な範囲に制御することで、小粒子と大粒子の両者の利点が生かしながら、両者の欠点を補完する効果が大きくなる。小粒子の平均粒径に対する大粒子の平均粒径の比を $2\sim 100$ とするのが好ましい。

[0030] 結晶粒は微細であることが強度及び曲げ性の観点から有利であるが、小さすぎると

粒界に析出する大粒子と粒内に析出する小粒子のバランスが崩れる。そこで、本発明に係る銅合金では、圧延方向に平行な厚み方向の断面から観察した時に円相当径で表して平均結晶粒径を $5\sim 30\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

[0031] 製造方法

次に本発明に係る銅合金の製造方法に関して説明する。本発明に係る銅合金はCu-Ni-Si系合金の慣例の製造工程を基本としながら、一部の特徴的な工程を経て製造することができる。

[0032] まず大気溶解炉を用い、電気銅、Ni、Si等の原料を溶解し、所望の組成の溶湯を得る。そして、この溶湯をインゴットに鑄造する。その後、熱間圧延を行い、冷間圧延と熱処理を繰り返して、所望の厚み及び特性を有する条や箔に仕上げる。熱処理には溶体化処理と時効処理がある。溶体化処理では、 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の高温で加熱して、Ni-Si系化合物をCu母地中に固溶させ、同時にCu母地を再結晶させる。溶体化処理を、熱間圧延で兼ねることもある。

[0033] 晶出粒子の粗大化を抑制するためにはNi及びSi添加後溶湯を 1300°C 以上の温度に5分以上保持することが重要となる。

また、その後の熱間圧延前においては加熱温度、保持時間を制御し、かつ熱間圧延終了時の材料温度を制御するのが望ましい。しかしながら、一般的にNi及びSi濃度が高くなると、加熱温度が高い場合は熱間圧延で割れが生じることが知られている。従って、熱間圧延前の加熱温度は $800\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 程度の高い温度とし、割れが生じた場合はより低い温度を選定する。 800°C 未満の低い温度を選定した場合は晶出粒子の低減を目的として保持時間を長くすることが必要で、温度にもよるが3時間程度の保持でほとんどの粒子を $5\mu\text{m}$ より小さくすることができる。熱間圧延終了時の板厚は 20mm より薄くすることで冷却が早くなり、特性に寄与しない析出物の析出を抑制することができる。この際の温度は 600°C 以上の高い温度で終了してもよいが、後の工程において溶体化が困難となる場合は、より低い温度で終了する方が有効である。

更に、熱間圧延にて溶体化処理を兼ねる場合は、終了後の空冷(放冷)によって析出粒子が析出する場合があるので、必要に応じて水冷等の冷却を実施すると効果的

である。

[0034] また、本発明では溶体化処理の条件を厳密に制御する。具体的には添加元素、特にNiを十分に固溶させるために、Ni濃度に応じて一定程度以上の溶体化温度を選定する。但し、あまり高すぎると結晶粒径が大きくなり過ぎるので高ければよいというものでもない。具体的には、Ni濃度が高ければ高い温度とし、おおまかな目安として1.5%では650-700℃、2.5%では800-850℃、3.5%では900-950℃程度とする。より一般化すれば、 $y = 125x + 500 \pm 25$ (式中、 x はNiの添加濃度(質量%)、 y は溶体化温度(℃))程度とする。そして、大粒子及び小粒子の析出状態を本発明で規定する範囲に収める上では溶体化処理後の結晶粒径が圧延方向に直角な断面で観察したときに5-30 μm の範囲になるように溶体化処理の温度及び時間を調節することが重要である。また、溶体化処理時の材料の板厚が大きいと、溶体化処理後に水冷しても冷却速度が十分に得られず、固溶させた添加元素が冷却中に析出してしまうおそれがある。従って、溶体化処理を実施する際の板厚は0.3mm以下とするのが望ましい。また、添加元素の析出を抑制する上では溶体化温度から400℃までの平均冷却速度を10℃/秒以上とするのが望ましく、15℃/秒以上とするのがより望ましい。このような冷却速度は板厚が0.3mm以下程度であれば空冷で達成できるが、水冷するのがなお良い。ただし、あまり冷却速度を高くしても製品の形状が悪くなるので30℃/秒以下とするのが好ましく、20℃/秒以下とするのがより好ましい。

[0035] 溶体化処理の後には求める特性に応じて適切な加工度(圧下率)で冷間加工を行うことが重要である。加工度が高すぎると曲げ加工性に異方性が現れ、低すぎると強度が高くない。曲げ加工性及び大粒子による特性向上効果の両立を狙うなら、溶体化処理後に加工度20~50%冷間圧延を行うのが好ましい。加工度(%)は(加工前の板厚-加工後の板厚)/加工前の板厚×100によって表すことができる。

[0036] また、本発明では時効処理の条件も重要となる。本発明に係る銅合金を製造するにあたっては、一回の時効処理で大粒子及び小粒子の分布状態を制御することが望ましい。特許文献1では時効処理を二回することで大粒子と小粒子を析出させる方法を採用しているが、一般的に知られたこととして、一端析出物が析出した状態では

、銅中に固溶したNi、Si濃度が低くなるために、Ni、Siが拡散しにくく、従って析出しにくくなる。そのため、本発明が意図するような個数密度の小粒子が得られない。また、2回目の時効処理時に、1回目の時効処理で既に生成している析出粒子の大きさが影響を受けるため、粒子径や密度の制御が困難である。

一回の時効処理で大粒子と小粒子を所望の範囲にするためには前工程で溶体化処理及び冷間圧延を適切に行っていることが前提であるが、温度と時間を適切な範囲にすることが重要である。この時効処理で強度と導電率が上昇する。時効処理は300～600℃の温度で0.5～50hとするが、加熱温度が高いほど短時間、加熱温度が低いほど長時間とする。高温で長時間加熱するとNi-Si化合物粒子が粗大化しやすく、低温で短時間加熱するとNi-Si化合物粒子が十分に析出しないからである。具体的には、300～500℃では $y = -0.115x + 61$ (xは加熱温度(℃)、yは時効時間(h))程度とすることができ、500～600℃では $y = -0.0275x + 17.25$ (xは加熱温度(℃)、yは時効時間(h))程度とすることができる。例えば600℃では0.5h～1h程度、500℃では2h～5h程度、400℃では10h～20hとすればよい。より高い強度を得るために、時効後に冷間圧延を行なうこともできる。時効後に冷間圧延を行なう場合には、冷間圧延後に歪取焼鈍(低温焼鈍)を行なってもよい。

[0037] 本発明に係る銅合金は種々の伸銅品、例えば板、条、管、棒及び線に加工することができ、更に、本発明による銅合金は、高い強度及び高い電気伝導性(又は熱伝導性)を両立させることが要求されるリードフレーム、コネクタ、ピン、端子、リレー、スイッチ、二次電池用箔材等の電子機器部品に使用することができる。

実施例

[0038] 以下に本発明の具体例を示すが、これら実施例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。

[0039] 表1～表4に記載の各種成分組成の銅合金を、高周波溶解炉で1300℃で溶製し、厚さ30mmのインゴットに鑄造した。次いで、このインゴットを1000℃で1時間加熱後、板厚10mmまで熱間圧延し(熱間圧延終了時の材料温度は500℃)、速やかに水中冷却を行った。表面のスケール除去のため厚さ8mmまで面削を施した後、冷間圧延により厚さ0.2mmの板とした。次に溶体化処理を表1～表4に記載の各条件で

実施した後、室温まで水中冷却した。このとき結晶粒径は添加元素濃度や溶体化条件によって変化する。その後0.1mmまで冷間圧延して、最後に表1～表4に記載の各条件で不活性雰囲気中で時効処理を施して、各試験片を製造した。表1(実施例)及び表3(比較例)はCu-Ni-Si系銅合金の製造例を示し、表2及び表4は更にMg、Cr、Sn、Zn、Mn、Feを適宜添加したCu-Ni-Si系銅合金の製造例を示す。

[0040] このようにして得られた各合金につき各特性評価を行い、結果を表1～表4に記載した。

強度については圧延平行方向での引っ張り試験を行い、引っ張り強さ及び0.2%耐力(Mpa)を測定した。

導電率(%IACS)についてはダブルブリッジによる体積抵抗率測定により求めた。

曲げ性の評価は、JIS H 3130に従って、Goodway(曲げ軸が圧延方向と直角方向)及びBadway(曲げ軸が圧延方向と同一方向)のW曲げ試験を行って割れの発生しない最小半径(MBR)の板厚(t)に対する比であるMBR/t値を測定した。

結晶粒径は、溶体化処理直後に、走査電子顕微鏡(SEM):HITACHI-S-4700を用いて測定した。圧延方向に平行な厚み方向の断面をFIBにより切断して試料とした。結晶粒径は加工方向の幅について、10個の結晶粒の平均値を求めた。なお、溶体化処理後に冷間圧延をしているため、最終製品では結晶粒が厚み方向に潰され、圧延方向に伸びているが、面積は保存されることから、最終製品を組織観察したのと同様の結果となる。

最終製品からは以下の方法で結晶粒径を測定することが可能である。まず、圧延方向に平行な厚み方向の断面を電解研磨し、SEMにより断面組織を観察し、単位面積当たりの結晶粒の数をカウントする。そして、全観察視野の面積を合計し、それをカウントした結晶粒の合計で除し、結晶粒一個あたりの面積を計算する。その面積より、その面積と同じ面積を有する真円の直径(円相当径)を計算し、これを平均結晶粒径とすることができる。

大粒子及び小粒子の粒径は任意の断面から観察して良い。実施例は製品の圧延方向の平行断面に対して、大粒子を走査型電子顕微鏡(HITACHI-S-4700)により、小粒子を透過型電子顕微鏡(HITACHI-H-9000)によりそれぞれ10視野観察してそ

それぞれの粒子が100個程度観察できるように実施した。析出物の大きさが5～100nmの場合は50万倍～70万倍の倍率、100～5000nmの場合は5～10万倍で撮影を行った。なお析出物の大きさが5nmより小さいものは観察が不可能である。5000nmより大きいものは走査型電子顕微鏡で観察可能である。

このように観察された粒子について、個々の粒子の長径と短径から面積を計算し、その面積より、その面積と同じ面積を有する真円の直径(円相当径)を計算し、これを粒径とすることができる。粒径から小粒子と大粒子に分け、それぞれ粒子径と粒子の数を集計し、粒子径の和を粒子数で除して平均粒子径とし、粒子数の和を観察視野の合計面積で除して個数密度を求めた。ここで、長径とは、粒子の重心を通り、粒子の境界線との交点を両端にもつ線分のうち、もっとも長い線分の長さを指し、短径とは粒子の重心を通り、粒子の境界線との交点を両端にもつ線分のうち、もっとも短い線分の長さを指す。

観察した粒子がNi-Si化合物粒子であることは、EDSを搭載した走査型電子顕微鏡、特に元素分析の精度が高い電界放射型電子顕微鏡による元素マッピング、小さい析出物についてはEELSを搭載した透過型電子顕微鏡による元素マッピングの方法により確認した。

なお、最終製品においては、転位が非常に多く析出物が観察しにくい場合があり、その場合、観察を容易にするために析出しない200℃程度の温度で歪取り焼鈍を実施しても良い。また、一般的な透過型電子顕微鏡の試料作成において、電解研磨法が用いられるが、FIB(Focused Ion Beam:集束イオンビーム)による薄膜作成を行って測定しても良い。

[0041] [表1]

	合金組成				製造条件				析出物				評価			
	第一添加元素 /wt%		溶体化処理 温度/°C	結晶粒の 大きさ/ μ m	焼成条件		大粒子 径 (nm)	小粒子 径 (nm)	大粒子/ 小粒子 サイズ 比	小粒子/ 大粒子 数比	小粒子数 密度 (個/mm ²)	引張り 強さ (MPa)	0.2%耐 力 (MPa)	通電率 (%ACS)	曲げ加工性	
	Ni	Si			温度/°C	時間/h									G.W (MBR/t)	B.W (MBR/t)
実施例1	1.50	0.35	650	21	600	0.5	158	34	4.7	10 ⁻²	3×10 ⁷	605	597	58	0	0
実施例2	1.50	0.36	650	24	575	1	208	28	7.5	10 ⁻³	2×10 ⁷	622	618	56	0	0
実施例3	1.50	0.32	650	17	550	2	229	28	8.1	10 ⁻³	3×10 ⁷	614	600	52	0	0
実施例4	1.50	0.37	700	24	525	3	74	48	1.6	10	9×10 ⁶	650	626	49	0.1	0
実施例5	1.50	0.32	700	24	500	3	455	12	39.6	10 ⁻⁴	1×10 ⁸	658	644	47	0.1	0
実施例6	1.50	0.32	700	17	450	10	472	32	14.8	10 ⁻³	4×10 ⁷	680	648	48	0.2	0
実施例7	1.50	0.33	700	15	400	50	315	27	11.6	10 ⁻³	3×10 ⁷	688	651	50	0.2	0
実施例8	2.50	0.50	800	17	600	0.5	448	34	13.3	10 ⁻³	3×10 ⁸	783	774	45	1	0.8
実施例9	2.50	0.53	800	22	575	1	156	35	4.5	10 ⁻²	7×10 ⁸	794	773	47	1	0.8
実施例10	2.50	0.60	800	19	550	2	389	29	13.6	10 ⁻³	8×10 ⁸	789	771	46	1	0.8
実施例11	2.50	0.52	850	22	525	4	116	12	9.6	10 ⁻⁴	3×10 ⁸	790	780	45	0.8	1.0
実施例12	2.50	0.56	850	16	500	3	556	15	38.3	10 ⁻⁴	4×10 ⁸	805	787	43	1	1.2
実施例13	2.50	0.56	850	16	475	7	201	22	9.0	10 ⁻³	3×10 ⁸	818	798	41	1	1.2
実施例14	2.50	0.55	850	18	400	20	177	14	12.8	10 ⁻⁴	6×10 ⁸	789	767	45	1	1.2
実施例15	3.50	0.85	900	15	575	1	375	31	12.1	10 ⁻³	7×10 ⁸	921	904	35	1.5	1.2
実施例16	3.50	0.86	900	17	550	2	84	44	1.9	10 ⁻³	1×10 ⁹	914	883	37	1.5	1.2
実施例17	3.50	0.79	900	15	525	3	369	34	10.9	10 ⁻³	1×10 ⁹	914	882	36	1.5	1.2
実施例18	3.50	0.72	950	22	500	3	419	21	20.0	10 ⁻³	8×10 ⁸	911	904	34	1.5	1.2
実施例19	3.50	0.74	925	18	475	5	373	13	29.8	10 ⁻⁴	9×10 ⁸	925	900	33	1.5	1.5
実施例20	4.50	1.24	925	20	450	10	346	14	24.7	10 ⁻⁴	2×10 ¹⁰	935	918	31	1.5	1.5
実施例21	5.50	1.32	950	22	425	25	133	15	8.7	10 ⁻⁴	9×10 ¹⁰	941	922	30	1.5	1.5
実施例22	2.50	0.56	980	27	600	14	1223	24	51.0	10 ⁻³	4×10 ⁶	750	715	48	1	0.6
実施例23	2.50	0.54	980	27	580	30	2140	28	76.4	10 ⁻³	4×10 ⁶	768	738	49	1	0.6

[0042] [表2]

	合金組成			製造条件			析出物				評価						
	第一添加元素 /wt%		第二添加元素 /wt%	溶体化 処理温度 /°C	結晶粒の 大きさ/ μ m	時効条件		大粒子/ 小粒子 径 (nm)	大粒子/ 小粒子 径 (nm)	大粒子/ 小粒子/ サイズ 比	小粒子/ 大粒子 数 比	小粒子数 密度 (個/ mm^2)	引張り 強さ (MPa)	0.2%耐 力 (MPa)	減電率 (%ACS)	曲げ加工性	
	Ni	Si				温度/°C	時間/h									GW (MPa)	BW (MPa)
実施例22	2.50	0.50	Mg0.1	800	21	475	5	137	13	10.5	10 ⁻⁴	2×10 ⁸	816	798	47	12	12
実施例23	2.50	0.53	Cr0.1	800	16	475	5	147	20	7.4	10 ⁻⁴	3×10 ⁸	804	790	48	12	12
実施例24	2.50	0.60	Mg0.1-Cr0.1	800	20	475	5	156	13	12.0	10 ⁻⁴	4×10 ⁸	818	803	45	12	12
実施例25	2.50	0.52	Sr0.3-Zn0.3	800	18	475	5	118	21	5.6	10 ⁻⁴	3×10 ⁸	811	793	43	12	12
実施例26	2.50	0.57	Mn0.2	800	12	475	5	121	14	8.6	10 ⁻⁴	3×10 ⁸	804	787	44	12	12
実施例27	2.50	0.55	Cr0.1-Co0.1	800	19	475	5	125	19	6.6	10 ⁻⁴	3×10 ⁸	818	805	49	12	12
実施例28	2.50	0.50	Fe0.1-P0.03	800	13	475	5	144	13	11.1	10 ⁻⁴	3×10 ⁸	817	804	41	12	12

[0043] [表3]

	合金組成		製造条件				析出物				評価							
	第一添加元素 /wt%		溶体化処理 温度/℃	結晶粒の 大きさ/ μ m	时效条件		大粒子 径 (nm)	小粒子 径 (nm)	大粒子/ 小粒子 サイズ 比	小粒子/ 大粒子 数比	小粒子数 密度 (個/mm ²)	引張り 強さ (MPa)	0.2%耐 力 (MPa)	導電率 (%ACS)	曲げ加工性			
	Ni	Si			温度/℃	時間/h									G.W (MPa)	B.W (MPa)		
比較例1	2.50	1.80			550	2	525	5	5754	28	203.3	10 ⁻²	2×10 ⁻⁴	587	558	51	5	6
比較例2	7.00	0.36			1050	82	475	5	234	48	4.9	10 ⁻⁷	3×10 ⁻¹⁰	854	822	38	3	4
比較例3	2.50	0.54			850	26	550℃, 450℃×5h(2回)		75	5	15.0	10 ⁻³	5×10 ⁻²	638	610	44	1	1
比較例4	2.50	0.54			850	22	700	5	3578	194	18.4	10 ⁻²	4×10 ⁻⁴	648	619	44	4	3
比較例5	2.50	0.54			800	19	400	170	315	84	3.8	10 ⁻³	1×10 ⁻⁵	714	687	50	0.2	0
比較例6	2.50	0.54			800	19	600	0.1	-	-	-	-	-	710	678	41	1	0.8
比較例7	2.50	0.54			800	19	600	170	378	378	1.0	1	-	721	700	54	1	0.8
比較例8	2.50	0.54			800	19	400	0.2	-	-	-	-	-	631	605	46	1	0.8
比較例9	2.50	0.54			800	19	500	15	157	24	6.5	10 ⁻⁷	2×10 ⁻⁸	835	801	36	1	6
比較例10	2.50	0.54			800	19	500	15	157	24	6.5	10 ⁻⁷	2×10 ⁻⁸	835	801	36	1	6
比較例11	2.50	0.54			800	19	500	15	157	24	6.5	10 ⁻⁷	2×10 ⁻⁸	835	801	36	1	6

但し、溶体化処理と时效処理との間に中間圧延無し

熱間圧延中に析れたため、調査できず

熱間圧延中に析れたため、調査できず

但し、溶体化処理と时效処理との間に中間圧延を

	合金組成				製造条件			析出物				評価						
	第一添加元素 /wt%		第二添加元素 /wt%		溶体化処理 温度/℃	結晶粒の 大きさ/ μ m	时效条件		大粒子 径 (nm)	小粒子 径 (nm)	大粒子/ 小粒子/ サイズ 比	小粒子/ 大粒子/ 数比	小粒子数 密度 (個/mm ²)	引張り 強さ (MPa)	0.2%耐 力 (MPa)	導電率 (%IACS)	曲げ加工性	
	Ni	Si					温度/℃	時間/h										
比較例12	2.50	0.50	Mg-0.8-Cr-0.8		800	11	500	5	2459	34	72.3	10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁸	878	842	43	4	4
比較例13	2.50	0.53	Sr-0.8-Zr-0.8		800	16	500	5	469	20	23.5	10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁸	804	790	31	1.2	1.2
比較例14	2.50	0.52	Fe-0.6-P-0.5		800	16	500	5	6253	21	297.8	10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁸	845	822	37	3	4
比較例15	2.50	0.56	Ti-2.0		800	14	500	5	253	16	15.8	10 ⁻⁴	2×10 ⁻⁸	878	851	15	1.2	1.2
比較例16	2.50	0.57	Cr-1.0-Zr-0.24		800	12	500	5	4598	14	328.4	10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁸	804	787	40	4	5
比較例17	2.50	0.54	Al-0.3-Zr-0.25		800	20	525	2.5	7412	16	463.3	10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁸	812	780	38	4	5
比較例18	2.50	0.55	Ti-0.1-Zr-0.25		800	17	525	2.5	6874	20	343.7	10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁸	821	784	36	4	5

[0045] 表1及び表3に記載の本発明の実施例に相当する銅合金については、強度、導電

率及び曲げ加工性がバランス良く保たれていることが分かる。

比較例1はSiが組成の範囲を外れたため、Ni/Si比も適切な比ではなくなり、粗大な晶出物により熱間圧延中に割れが生じた。

比較例2はNiが組成の範囲を外れたため、Niが過剰状態となった。これにより熱間加工性が劣化し、熱間圧延中に割れた。

比較例3は溶体化温度が低いため、粗大な粒子が残留した。その結果、導電率は高くなったが、小粒子の数密度が減少したため強度が低くなった。また、曲げの際、粗大な粒子を起点として破断した。

比較例4は溶体化温度が高いため、結晶粒径が大きくなり、大粒子が減少する一方で、小粒子の数が増えた。そのため、強度が高くなったが、導電率は低下した。溶体化時の結晶粒が大きいと、曲げの際、粒界破壊により曲げ性が劣化した。

比較例5は特許文献1に記載の銅合金に相当する。2回時効したため、2回目の時効で析出した小粒子の大きさが小さく、かつ数密度が著しく減少した。大粒子と小粒子の比は適切だが、小粒子の数密度が低すぎるため、強度が低くなった。

比較例6は時効温度が高いため、粗大な析出物が増えた。その結果、小粒子の密度が減少し、強度が低下した。また導電率は高くなると思われたが、時効温度が高いため、再固溶現象により導電率も低下した。曲げは粗大な粒子を起点として破断した。

比較例7は時効時間が長すぎたため、小粒子の大きさが大きくなってしまい、小粒子の数密度もそれに伴い小さくなり、強度が低下した。

比較例8は時効時間が短すぎたため、析出粒子が無く、強度が低下した。

比較例9は時効時間が長すぎたため、大粒子と小粒子の区別がつかず、大粒子がほとんどとなったため、導電率は高いが、強度が低かった。

比較例10は時効時間が短すぎたため、析出粒子が無く、強度が低かった。

比較例11は特許文献2に記載の銅合金に相当する。中間の冷間圧延が無いと、大粒子の数が減少して導電率が低下した。

比較例12はMgの添加量が多すぎたためMgO等の粗大な介在物が増加し、曲げ性が劣化した。但し、CrとSiの析出物により強度は高くなった。

比較例13はSnとZnにより耐熱剥離性が向上したが、添加量が多いため導電率が低下した。

比較例14はPの添加量が多いため粗大な介在物が増加し、曲げ性が劣化した。なお、Fe析出により強度は高くなった。

比較例15はTi添加量が多いため、導電率が著しく低下した。

比較例16はZr添加量が多いため、Zr起因の介在物が増加し、曲げ性が劣化した。
。

比較例17はAl-Zrの粗大析出物が多数析出した。それを起因としてめっき時の欠陥(突起物)を発生させた。

比較例18はCu-Zr、Cu-Tiの粗大析出物(介在物)が起因となってめっき時に多数の欠陥(突起物)を発生させた。

請求の範囲

- [1] Ni:0.4～6.0質量%、Si:0.1～2.0質量%を含有し、残部Cuおよび不可避免の不純物から構成される電子材料用銅合金であつて、粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上で $0.05\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物小粒子と、粒径が $0.05\mu\text{m}$ 以上で $5.0\mu\text{m}$ 未満であるNi-Si化合物大粒子が存在しており、小粒子の個数密度が 1mm^2 当たり 10^6-10^{10} 個であり、大粒子の個数密度が前記小粒子の個数密度と比べて $1/10000\sim 1/10$ である電子材料用銅合金。
- [2] 小粒子の平均粒径に対する大粒子の平均粒径の比が $2\sim 100$ である請求項1記載の電子材料用銅合金。
- [3] 平均結晶粒径が圧延方向に平行な厚み方向の断面から観察した時に円相当径で表して $5\sim 30\mu\text{m}$ である請求項1又は2記載の電子材料用銅合金。
- [4] 更にCr、Co、Mg、Mn、Fe、Sn、Zn、Al及びPから選択される1種又は2種以上を合計で1.0質量%まで含有する請求項1～3の何れか一項に記載の電子材料用銅合金。
- [5] 請求項1～4の何れか一項に記載の銅合金からなる伸銅品。
- [6] 請求項1～4の何れか一項に記載の銅合金を備えた電子部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/06(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, H01L23/48(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/08(2006.01)n

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)

C22C9/00-9/10, H01L23/48, C22F1/00, C22F1/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
X Y	WO 2008/032738 A1 (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 20 March, 2008 (20.03.08), Claims 1, 3, 5; Par. Nos. [0005] to [0042] (Family: none)	1, 4-6 2, 3
Y	JP 10-219374 A (Kobe Steel, Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98), Claims 1, 2; Par. Nos. [0001], [0013] (Family: none)	2
Y	JP 6-41660 A (Mitsubishi Shindoh Co., Ltd.), 15 February, 1994 (15.02.94), Par. Nos. [0002] to [0004] (Family: none)	3

☒ 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
17 June, 2009 (17.06.09)

Date of mailing of the international search report
30 June, 2009 (30.06.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/056535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-1937 A (Hitachi Cable, Ltd.), 10 January, 2008 (10.01.08), Claim 1; Par. No. [0030] (Family: none)	3
Y	JP 2007-100145 A (Dowa Holdings Co., Ltd.), 19 April, 2007 (19.04.07), Claim 1; Par. No. [0031] (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C9/06(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, H01L23/48(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n, C22F1/08(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C22C9/00-9/10, H01L23/48, C22F1/00, C22F1/08

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

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）

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
X Y	WO 2008/032738 A1（古河電気工業株式会社）2008.03.20, 請求の範囲 1, 3, 5, [0005]-[0042]（ファミリーなし）	1, 4-6 2, 3
Y	JP 10-219374 A（株式会社神戸製鋼所）1998.08.18, 請求項 1、2、【0001】、【0013】（ファミリーなし）	2
Y	JP 6-41660 A（三菱伸銅株式会社）1994.02.15, 【0002】－【0004】（ファミリーなし）	3

☒ 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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

1 7 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 陽一

4 K

4 0 3 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 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
Y	JP 2008-1937 A (日立電線株式会社) 2008.01.10, 【請求項1】、【0030】 (ファミリーなし)	3
Y	JP 2007-100145 A (DOWAホールディングス株式会社) 2007.04.19, 【請求項1】、【0031】 (ファミリーなし)	3