

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6413720号
(P6413720)

(45) 発行日 平成30年10月31日 (2018. 10. 31)

(24) 登録日 平成30年10月12日 (2018. 10. 12)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 2 D 11/108 (2006. 01)
C 2 3 C 14/34 (2006. 01)
C 2 3 C 4/04 (2006. 01)
C 2 2 C 9/00 (2006. 01)
C 2 2 C 24/00 (2006. 01)

B 2 2 D 11/108 C
 C 2 3 C 14/34 A
 C 2 3 C 4/04
 C 2 2 C 9/00
 C 2 2 C 24/00

請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-247994 (P2014-247994)
 (22) 出願日 平成26年12月8日 (2014. 12. 8)
 (65) 公開番号 特開2015-134375 (P2015-134375A)
 (43) 公開日 平成27年7月27日 (2015. 7. 27)
 審査請求日 平成29年9月26日 (2017. 9. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-260259 (P2013-260259)
 (32) 優先日 平成25年12月17日 (2013. 12. 17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000006264
 三菱マテリアル株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100175802
 弁理士 寺本 光生
 (74) 代理人 100149548
 弁理士 松沼 泰史
 (74) 代理人 100142424
 弁理士 細川 文広
 (74) 代理人 100140774
 弁理士 大浪 一徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C a 含有銅合金の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C a を含有する C a 含有銅合金の製造方法であって、

銅溶湯に C a を添加する C a 添加工程を有し、この C a 添加工程では、金属 C a の表面に、溶射又は蒸着によって銅が被覆された銅被覆 C a 材を用いる構成とされ、

前記銅被覆 C a 材は、粒状又は塊状をなしているとともに、金属 C a を被覆する銅の酸素含有量が 1 0 0 質量 p p m 未満とされており、金属 C a の体積 $V_{C a}$ と被覆された銅の体積 $V_{C u}$ との体積比 $V_{C u} / V_{C a}$ が、 $0.01 \leq V_{C u} / V_{C a} \leq 6$ の範囲内とされていることを特徴とする C a 含有銅合金の製造方法。

【請求項 2】

前記銅被覆 C a 材は、金属 C a の重量 $W_{C a}$ と被覆された銅の重量 $W_{C u}$ との重量比 $W_{C u} / W_{C a}$ が、 $0.1 \leq W_{C u} / W_{C a} \leq 35$ 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 C a 含有銅合金の製造方法。

【請求項 3】

前記 C a 含有銅合金は、C a の含有量が 0.01 原子% 以上 10 原子% 以下、残部が銅又は不可避不純物とされた組成を有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の C a 含有銅合金の製造方法。

【請求項 4】

前記金属 C a は、粒径が 1 ~ 100 mm とされていることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の C a 含有銅合金の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅溶湯にCaを添加するCa添加工程を備えたCa含有銅合金の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

上述のCa含有銅合金は、Caが添加されることによって各種特性の向上が図られたものであり、様々な部品の素材として使用されている。

例えば、特許文献1-3には、Ca含有銅合金からなるスパッタリングターゲットが提案されている。このスパッタリングターゲットは、液晶ディスプレイや有機ELディスプレイなどのフラットパネルディスプレイに用いられる薄膜トランジスタ（以下“TFT”と記す）の配線膜を形成する際に使用されるものである。

【0003】

詳述すると、上述のフラットパネルディスプレイは、ガラス、アモルファスSi、シリカなどからなる基板上にTFTと表示回路を形成した構造とされている。一方、最近の薄型テレビの大型化、精細化の要請により、この種のTFTを用いたディスプレイパネル（TFTパネル）としても、大型、高精細のものが求められるようになっている。

従来、大型、高精細のTFTパネルのゲート電極、ソース電極、ドレイン電極などの配線膜としては、アルミニウム（Al）系材料からなる配線膜を使用することが一般的であったが、最近では、配線膜の低抵抗化のため、Alよりも導電率が高い銅（Cu）系材料からなる配線膜を使用することが進められている。

【0004】

ここで、Ca含有銅合金からなる配線膜は、比抵抗がAl系材料より低いばかりでなく、基板であるガラス、アモルファスSi、シリカなどとの密着性が優れていることから、上述のTFTパネルの配線膜に使用するための銅系材料として適用されているのである。

なお、上述の基板に配線膜を形成する際に使用されるスパッタリングターゲットは、例えば casting、熱間圧延の工程を経て製造されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-215613号公報

【特許文献2】特開2011-044674号公報

【特許文献3】特開2013-014808号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、上述のCa含有銅合金の casting では、銅溶湯中に所定量のCaを添加する際に、通常、Cu-Ca母合金が用いられる。Cu-Ca母合金は、成分偏析や表面酸化層により、母合金自体の成分値にばらつきがあることから、Ca含有銅合金におけるCa濃度がばらついてしまうおそれがあった。また、Cu-Ca母合金には、Ca酸化物が含まれているため、Ca含有銅合金の casting 時に浮遊物が発生し、この浮遊物（Ca酸化物）を casting 塊に巻き込んでしまうおそれがあった。

【0007】

また、Cu-Ca母合金の代わりに、金属Caを銅溶湯中に直接添加することも考えられる。しかしながら、金属Caは蒸気圧が高いことから、銅溶湯に接触した時点で金属ヒュームとなってしまう、Caの添加歩留が低く、Ca含有銅合金におけるCa濃度を精度良く調整することが困難であった。また、金属Caは、酸化しやすいため、Ca含有銅合金の casting 時に浮遊物が発生し、この浮遊物（Ca酸化物）を casting 塊に巻き込んでしまうおそれがあった。

【0008】

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、Caの添加歩留が高くCa濃度を精度良く調整できるとともに、Ca酸化物の巻き込みが抑制され、表面品質に優れた鑄塊を得ることが可能なCa含有銅合金の製造方法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】

【0009】

上記の課題を解決するために、本発明のCa含有銅合金の製造方法は、Caを含有するCa含有銅合金の製造方法であって、銅溶湯にCaを添加するCa添加工程を有し、このCa添加工程では、金属Caの表面に、溶射又は蒸着によって銅が被覆された銅被覆Ca材を用いる構成とされ、前記銅被覆Ca材は、粒状又は塊状をなしているとともに、金属Caを被覆する銅の酸素含有量が100質量ppm未満とされており、金属Caの体積 V_{Ca} と被覆された銅の体積 V_{Cu} との体積比 V_{Cu}/V_{Ca} が、 $0.01 < V_{Cu}/V_{Ca} < 6$ の範囲内とされていることを特徴としている。

10

【0010】

この構成のCa含有銅合金の製造方法においては、銅溶湯にCaを添加するCa添加工程において、金属Caの表面に銅が被覆された銅被覆Ca材を用いているので、添加時にCaが金属ヒュームとなることを抑制でき、Caの添加歩留を大幅に向上することができる。また、金属Caを銅で被覆していることから、銅被覆Ca材におけるCaの成分値が安定している。このため、Ca含有銅合金におけるCa濃度を精度良く調整することができる、濃度ばらつきの小さい鑄塊を得ることができる。また、金属Caの表面が銅で被覆されていることからCa酸化物の発生を抑制でき、Ca酸化物の巻き込みの少ない高品質な鑄塊を製造することが可能となる。

20

【0011】

また、金属Caを被覆する銅の酸素含有量が100質量ppm未満とされているので、金属Caの酸化を抑制でき、Ca酸化物の巻き込みの少ない高品質な鑄塊を得ることができる。

さらに、粒状又は塊状の前記銅被覆Ca材を用いることにより、銅溶湯中に所定量のCaを添加でき、Ca含有銅合金中のCa濃度を精度良く調整することができる。また、金属Caの表面を確実に銅で被覆することが可能となる。

【0012】

さらに、前記銅被覆Ca材は、溶射又は蒸着によって、金属Caの表面に銅が被覆されているので、金属Caの表面に確実に銅を被覆することが可能となる。また、銅の被覆量を比較的精度良く調整することができ、銅被覆Ca材におけるCaの成分値のばらつきを抑制することが可能となる。よって、Ca含有銅合金におけるCa濃度を精度良く調整することができる。

30

【0013】

また、金属Caの体積 V_{Ca} と被覆された銅の体積 V_{Cu} との体積比 V_{Cu}/V_{Ca} が0.01以上とされているので、金属Caの表面を銅で十分に被覆することができ、銅溶湯への添加時に金属Caが金属ヒュームとなることを抑制できる。一方、体積比 V_{Cu}/V_{Ca} が6以下とされているので、この銅被覆Ca材の溶解速度を確保することができる。

40

【0014】

また、本発明のCa含有銅合金の製造方法においては、前記銅被覆Ca材は、金属Caの重量 W_{Ca} と被覆された銅の重量 W_{Cu} との重量比 W_{Cu}/W_{Ca} が、 $0.1 < W_{Cu}/W_{Ca} < 3.5$ の範囲内とされていることが好ましい。

この構成のCa含有銅合金の製造方法によれば、金属Caの重量 W_{Ca} と被覆された銅の重量 W_{Cu} との重量比 W_{Cu}/W_{Ca} が0.1以上とされているので、金属Caの表面を銅で十分に被覆することができ、銅溶湯への添加時に金属Caが金属ヒュームとなることを抑制できる。一方、重量比 W_{Cu}/W_{Ca} が3.5以下とされているので、銅被覆Ca材の溶解速度を確保することができる。

50

【 0 0 1 5 】

さらに、本発明のC a含有銅合金の製造方法においては、前記C a含有銅合金は、C aの含有量が0 . 0 1原子%以上1 0原子%以下、残部が銅又は不可避不純物とされた組成を有することが好ましい。

C aの含有量が0 . 0 1原子%以上1 0原子%以下、残部が銅又は不可避不純物とされた組成のC a含有銅合金は、上述のように配線膜を形成するスパッタリングターゲットの素材として適している。よって、本発明のC a含有銅合金の製造方法によれば、C a濃度のばらつきが小さく、特性に優れた配線膜を安定して形成することが可能なスパッタリングターゲットを得ることができる。また、酸化物の巻き込みの少ない高品質な鋳塊を素材として用いることにより、上述のスパッタリングターゲットを効率良く製造することができる。

10

【 0 0 1 6 】

また、本発明のC a含有銅合金の製造方法においては、前記金属C aは、粒径が1 ~ 1 0 0 mmとされていてもよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、C aの添加歩留が高くC a濃度を精度良く調整できるとともに、C a酸化物の巻き込みが抑制され、表面品質に優れた鋳塊を得ることが可能なC a含有銅合金の製造方法を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

20

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態であるC a含有銅合金の製造方法で用いられる連続鋳造装置の一例を示す説明図である。

【 図 2 】 本発明の一実施形態であるC a含有銅合金の製造方法を示すフロー図である。

【 図 3 】 本発明の一実施形態であるC a含有銅合金の製造方法で用いられる銅被覆C a材の概略説明図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

以下に、本発明の一実施形態に係るC a含有銅合金の製造方法について、添付した図面を参照して説明する。

30

本実施形態であるC a含有銅合金の製造方法においては、C aの含有量が0 . 0 1原子%以上1 0原子%以下の範囲内とされ、残部が銅又は不可避不純物とされた組成の鋳塊1を連続的に鋳造するものである。なお、この鋳塊1は、半導体装置、液晶や有機E Lパネルなどのフラットパネルディスプレイ、タッチパネル等の配線膜として使用されるC a含有銅合金膜を基板上に成膜する際に用いられるスパッタリングターゲットの素材となるものである。

【 0 0 2 1 】

まず、本実施形態であるC a含有銅合金の製造方法を実施する連続鋳造装置1 0について、図1を参照にして説明する。

この連続鋳造装置1 0は、銅原料を溶解する溶解炉1 1と、溶解炉1 1の下流側に配置されたタンディッシュ1 2と、溶解炉1 1とタンディッシュ1 2とをつなぐ連結樋1 3と、タンディッシュ1 2に設けられた添加手段1 4と、タンディッシュ1 2の下流側に配置されている連続鋳造用鋳型1 5と、タンディッシュ1 2から連続鋳造用鋳型1 5へと銅溶湯を供給する注湯ノズル1 6と、を備えている。

40

【 0 0 2 2 】

次に、図1に示す連続鋳造装置1 0を用いた本実施形態であるC a含有銅合金の製造方法について、図2のフロー図を参照にして説明する。

【 0 0 2 3 】

溶解炉1 1において、たとえば純度が9 9 . 9 m a s s %以上の電気銅等の銅原料が溶解される（溶解工程S 0 1）。なお、溶解炉1 1における銅溶湯3の表面は、カーボンで

50

シールされており、溶解炉 11 内の雰囲気は、不活性ガスや還元性ガスとされている。

この銅溶湯 3 は、不活性ガスや還元性ガスでシールされた連結樋 13 を介して、タンディッシュ 12 へと移送される（移送工程 S02）。

【0024】

タンディッシュ 12 では、貯留された銅溶湯 3 に対して合金元素である Ca が添加される（Ca 添加工程 S03）。

タンディッシュ 12 内において成分調整された銅溶湯は、注湯ノズル 16 から連続鑄造用鑄型 15 内に連続的に注湯され、連続鑄造用鑄型 15 において銅溶湯 3 が冷却・凝固されることにより鑄塊 1 が製造される（鑄造工程 S04）。

連続鑄造用鑄型 15 から製出された鑄塊 1 は、図示しないピンチロールなどの引き抜き手段により連続的に引き抜かれる。

【0025】

ここで、上述の Ca 添加工程 S03 においては、図 3 に示す銅被覆 Ca 材 20 が銅溶湯 3 中に添加される。

この銅被覆 Ca 材 20 は、金属 Ca からなるコア部 21 と、このコア部 21 を被覆する被覆部 22 と、を備えており、本実施形態では、粒状又は塊状をなしている。ここで、粒状の銅被覆 Ca 材 20 を得るには粒径 1 ~ 20 mm の金属 Ca を用いるとよい。また、塊状の銅被覆 Ca 材 20 を得るには粒径 20 ~ 100 mm の金属 Ca を用いるとよい。

被覆部 22 は、酸素含有量が 100 質量 ppm 未満とされた銅で構成することができる。本実施形態では、酸素含有量が 10 質量 ppm 以下の無酸素銅を用いた。さらに、溶射又は蒸着によって、金属 Ca からなるコア部 21 の表面に被覆部 22 が形成されている。被覆部 22 を構成する無酸素銅の酸素含有量の下限値は特に限定されないが、酸素含有量の下限値が 0.5 質量 ppm の銅を使用することができる。（酸素を全く含有しない場合も含んでよい。）

【0026】

本実施形態である銅被覆 Ca 材 20 においては、金属 Ca からなるコア部 21 の体積 V_{Ca} と無酸素銅からなる被覆部 22 の体積 V_{Cu} との体積比 V_{Cu} / V_{Ca} が、 $0.01 V_{Cu} / V_{Ca}$ ~ $6 V_{Cu} / V_{Ca}$ の範囲内とされている。体積比 V_{Cu} / V_{Ca} は、より好ましくは $0.1 V_{Cu} / V_{Ca}$ ~ $3 V_{Cu} / V_{Ca}$ 、更に好ましくは $1 V_{Cu} / V_{Ca}$ ~ $2 V_{Cu} / V_{Ca}$ である。

また、金属 Ca からなるコア部 21 の重量 W_{Ca} と無酸素銅からなる被覆部 22 の重量 W_{Cu} との重量比 W_{Cu} / W_{Ca} が、 $0.1 W_{Cu} / W_{Ca}$ ~ $35 W_{Cu} / W_{Ca}$ の範囲内とされている。重量比 W_{Cu} / W_{Ca} は、より好ましくは $1 W_{Cu} / W_{Ca}$ ~ $18 W_{Cu} / W_{Ca}$ 、更に好ましくは $10 W_{Cu} / W_{Ca}$ ~ $12 W_{Cu} / W_{Ca}$ である。

【0027】

以上のような構成とされた本実施形態である Ca 含有銅合金の製造方法によれば、銅溶湯 3 に Ca を添加する Ca 添加工程 S03 において、金属 Ca からなるコア部 21 の表面に無酸素銅からなる被覆部 22 が形成された銅被覆 Ca 材 20 を用いている。したがって、銅溶湯 3 の表面で金属 Ca からなるコア部 21 と銅溶湯 3 とが接触せずに、銅溶湯 3 中で被覆部 22 が溶融した後に金属 Ca からなるコア部 21 が銅溶湯 3 と接触することになり、添加した Ca が金属ヒュームとなることを抑制できる。よって、Ca の添加歩留を大幅に向上することができ、Ca 含有銅合金における Ca 濃度を精度良く調整することが可能となり、濃度ばらつきの少ない鑄塊 1 を得ることができる。また、金属ヒュームの発生が抑制されることから、作業環境の改善を図ることができる。

【0028】

さらに、銅被覆 Ca 材 20 においては、コア部 21 が金属 Ca で構成されていることから、銅被覆 Ca 材 20 における Ca 含有量のばらつきが少なくなり、Ca 添加工程 S03 において、Ca 含有銅合金における Ca 濃度を精度良く調整することが可能となる。

また、Ca 酸化物の発生を抑制でき、浮遊物（Ca 酸化物等の酸化物）の巻き込みの少ない高品質な鑄塊 1 を製造することが可能となる。

【0029】

本実施形態の銅被覆Ca材20においては、被覆部22が、酸素含有量が100質量ppm未満とされた無酸素銅で構成されているので、金属Caの酸化によるCa酸化物の発生を抑制することができ、Ca酸化物の巻き込みのない高品質な鋳塊1を得ることが可能となる。

また、本実施形態の銅被覆Ca材20においては、溶射又は蒸着によって金属Caからなるコア部21の表面に無酸素銅からなる被覆部22が形成されているので、金属Caからなるコア部21の表面に確実に無酸素銅を被覆することが可能となる。また、無酸素銅の被覆量を比較的精度良く制御することができ、銅被覆Ca材20におけるCa含有量のばらつきを抑制することが可能となる。

10

【0030】

さらに、本実施形態の銅被覆Ca材20においては、金属Caからなるコア部21の体積 V_{Ca} と無酸素銅からなる被覆部22の体積 V_{Cu} との体積比 V_{Cu}/V_{Ca} が0.01以上とされるとともに、金属Caからなるコア部21の重量 W_{Ca} と無酸素銅からなる被覆部22の重量 W_{Cu} との重量比 W_{Cu}/W_{Ca} が0.1以上とされているので、金属Caからなるコア部21を無酸素銅によって十分に被覆することができる。よって、Ca添加工程S03における金属ヒュームの発生やCa酸化物の発生を抑制することができる。

【0031】

また、金属Caからなるコア部21の体積 V_{Ca} と無酸素銅からなる被覆部22の体積 V_{Cu} との体積比 V_{Cu}/V_{Ca} が6以下とされるとともに、金属Caからなるコア部21の重量 W_{Ca} と無酸素銅からなる被覆部22の重量 W_{Cu} との重量比 W_{Cu}/W_{Ca} が35以下とされているので、無酸素銅からなる被覆部22が必要以上に形成されておらず、銅被覆Ca材20の溶解速度を確保することができる。よって、タンディッシュ12に設けられた添加手段14によって銅溶湯3へ添加しても、タンディッシュ12内において銅被覆Ca材20を確実に溶解することができる。

20

【0032】

さらに、本実施形態においては、粒状又は塊状の銅被覆Ca材20を用いているので、Ca添加工程S03において、銅溶湯3中に所定量のCaを添加することができ、Ca含有銅合金中のCa濃度を精度良く調整することができる。また、金属Caからなるコア部21の表面に無酸素銅からなる被覆部22を確実に形成することができ、Ca添加工程S03において、金属ヒュームの発生を抑制することができる。

30

【0033】

また、本実施形態であるCa含有銅合金の製造方法においては、Caの含有量が0.01原子%以上10原子%以下の範囲内とされ、残部が銅又は不可避不純物とされた組成の鋳塊1を連続的に鋳造するものとされているので、酸化物の巻き込みのない高品質な鋳塊1を得ることができ、スパッタリングターゲットを効率良く製造することができる。また、Ca濃度のばらつきの小さく、優れた配線膜を安定して形成することが可能なスパッタリングターゲットを得ることができる。

【0034】

以上、本発明の実施形態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、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

40

【0035】

また、図1に示す連続鋳造装置を用いて鋳塊を製造するものとして説明したが、これに限定されることはなく、他の構成の鋳造装置を用いたものであってもよい。

さらに、スパッタリングターゲットの素材として用いられる鋳塊を製造するものとして説明したが、これに限定されることはなく、他の用途に使用されるCa含有銅合金であってもよい。

【0036】

また、Caの含有量が0.01原子%以上10原子%以下、残部が銅又は不可避不純物

50

とされた組成を有する鋳塊を製造するものとして説明したが、これに限定されることはなく、C aを含有する銅合金であればよい。

さらに、金属C aを被覆する銅として無酸素銅を用いたものとして説明したが、これに限定されることはなく、他の銅又は銅合金によって金属C aを被覆してもよい。

また、電気銅を溶解した銅溶湯に対して銅被覆C a材を添加するものとして説明したが、これに限定されることはなく、他の銅又は銅合金からなる銅溶湯に対して銅被覆C a材を添加してもよい。

【0037】

さらに、本実施形態では、金属C aからなるコア部の体積 $V_{C a}$ と無酸素銅からなる被覆部の体積 $V_{C u}$ との体積比 $V_{C u} / V_{C a}$ が、 $0.01 \leq V_{C u} / V_{C a} \leq 6$ の範囲内となるように構成したものとして説明したが、これに限定されることはなく、上述の体積比 $V_{C u} / V_{C a}$ は、使用状況に応じて適宜設計変更してもよい。

10

また、本実施形態では、金属C aからなるコア部の重量 $W_{C a}$ と無酸素銅からなる被覆部の重量 $W_{C u}$ との重量比 $W_{C u} / W_{C a}$ が、 $0.1 \leq W_{C u} / W_{C a} \leq 35$ の範囲内となるように構成したものとして説明したが、これに限定されることはなく、上述の重量比 $W_{C u} / W_{C a}$ は、使用状況に応じて適宜設計変更してもよい。

【実施例】

【0038】

(実施例1)

以下に、本発明のC a含有銅合金の製造方法について評価した評価試験の結果について説明する。

20

【0039】

(銅被覆C a材)

酸素含有量が100質量ppm未満とされた無酸素銅ワイヤ 3mm(酸素含有量10質量ppm以下)を準備し、金属C aの表面にアーク溶射法又はフレイム溶射法により溶射処理を施し、銅被覆C a材を作製した。このとき、金属C aとして、粒径5mmから10mmの塊状のものと、10mm×20mmの棒状のものを準備した。

金網の上に金属C aを均等に並べ、金網を振動させて金属C aに均一に無酸素銅を溶着させた。この作業を少なくとも1回以上実施し、金属C aの表面が完全に被覆されたことを目視で確認した。なお、被覆された銅の厚みはおよそ1mmであった。

30

【0040】

(本発明例1、2及び参考例3、4)

真空溶解炉にて、純度99.9mass%以上の電気銅5kgを1150℃で溶解し、その後Ar雰囲気中で保持した銅溶湯中に、上述した銅被覆C a材を用いて、C a濃度が表1に示す目標濃度となるように添加し、鉄製の鋳型に鋳込み、70mm×50mm×150mmの鋳塊を得た。

【0041】

(比較例1、2)

真空溶解炉にて、純度99.9mass%以上の電気銅5kgを1150℃で溶解し、その後Ar雰囲気中で保持した銅溶湯中に、塊状の金属C aを用いて、C a濃度が表1に示す目標濃度となるように添加し、鉄製の鋳型に鋳込み、70mm×50mm×150mmの鋳塊を得た。

40

【0042】

(C a添加時における浮遊物の発生状況)

銅被覆C a材又は金属C aを添加した際の銅溶湯表面を観察し、銅溶湯表面上の浮遊物(C a酸化物)の発生状況を確認した。溶湯表面の10%未満の面積が浮遊物で覆われていた場合を「○」、銅溶湯表面の10%以上50%未満の面積が浮遊物で覆われていた場合を「△」、銅溶湯表面の50%以上の面積が浮遊物で覆われていた場合を「×」と評価した。

【0043】

50

(鋳塊における酸化物巻き込み状況)

得られた鋳塊の表面を観察し、浮遊物 (C a 酸化物等の酸化物) の巻き込みの発生状況を確認した。目視にて酸化物の巻き込みが確認されなかったものを「 」、目視にて 5 m m 未満の酸化物の巻き込みが確認されたものを「 」、目視にて 5 m m 以上の酸化物の巻き込みが多数確認されたものを「 」、目視にて 1 0 m m 以上の酸化物の巻き込みが多数確認されたものを「 x 」と評価した。

【 0 0 4 4 】

(C a の添加歩留)

得られた鋳塊の成分分析を、発光分光分析装置を用いて実施し、添加した C a 量と、鋳塊内の C a 量の分析結果から、C a の添加歩留 (質量 %) を計算した (鋳塊内の C a 量 / 添加した C a 量 \times 1 0 0) 。

10

【 0 0 4 5 】

(鋳塊内の C a 濃度のばらつき)

鋳塊の T O P 部 (2 0 m m 位置) 、 M i d d l e 部 (8 0 m m 位置) 、 B o t t o m 部 (1 4 0 m m 位置) から分析サンプルを採取し、C a 濃度 (m a s s %) を測定した。3つのサンプルの C a 濃度のばらつきが 1 0 % 未満のものを「 」、C a 濃度のばらつきが 1 0 % 以上 5 0 % 未満のものを「 」、C a 濃度のばらつきが 5 0 % 以上のものを「 x 」と評価した。

【 0 0 4 6 】

評価結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 4 7 】

【表 1】

	添加Ca材	被覆銅材	目標Ca濃度 (原子%)	Ca添加時の 浮遊物	鑄塊の 巻き込み	Caの 添加歩留 (%)	Ca濃度の ばらつき
本発明例1	銅被覆Ca材 (塊状)	無酸素銅 0:100ppm以下	0.1	○	◎	97	○
本発明例2	銅被覆Ca材 (塊状)	無酸素銅 0:100ppm以下	10	○	○	95	△
参考例3	銅被覆Ca材 (棒状)	無酸素銅 0:100ppm以下	0.1	○	◎	98	○
参考例4	銅被覆Ca材 (棒状)	無酸素銅 0:100ppm以下	10	○	○	96	△
比較例1	金属Ca (塊状)	-	1	×	△	48	×
比較例2	金属Ca (塊状)	-	1	×	×	40	×

【0048】

金属Caを添加した比較例1、2においては、Ca添加時に銅溶湯表面の50%以上の面積が酸化物の浮遊物で覆われていた。また、鑄塊の表面に多くの酸化物の巻き込みが確認された。Ca酸化物が多量に発生したためと推測される。

さらに比較例1、2の鑄塊では、Ca添加歩留が低く、鑄塊内のCa濃度のばらつきも大きくなっており、Ca濃度を精度良く調整することができなかった。

【 0 0 4 9 】

これに対して、銅被覆Ca材を添加した本発明例 1、2 においては、Ca 添加時の酸化物の浮遊物の発生が抑制されており、鋳塊への酸化物の巻き込みも少なかった。また、本発明例 1、2 の鋳塊では、Ca 添加歩留が高く、鋳塊内のCa濃度のばらつきも抑えられていた。

【 0 0 5 0 】

(実施例 2)

次に、表 2 に示す銅被覆Ca材を、以下のようにして準備した。

表 2 に示す酸素含有量の銅ワイヤ 3 mm を準備し、金属Caの表面にアーク溶射法又はフレーム溶射法により溶射処理を施した。このとき、金網の上に金属Caを均等に並べ、金網を振動させて金属Caに均一に銅材を溶着させた。この作業を少なくとも 1 回以上実施し、金属Caの表面が完全に被覆されたことを目視で確認した。

【 0 0 5 1 】

得られた銅被覆Ca材について、金属Caの体積 V_{Ca} と被覆された銅の体積 V_{Cu} との体積比 V_{Cu}/V_{Ca} 、及び、金属Caの重量 W_{Ca} と被覆された銅の重量 W_{Cu} との重量比 W_{Cu}/W_{Ca} を算出した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 2 】

そして、上述のようにして準備した銅被覆Ca材を用いて、実施例 1 の本発明例 1、2 及び参考例 3、4 と同様の手順で鋳塊を製造し、「Ca 添加時における浮遊物の発生状況」、「鋳塊における酸化物巻き込み状況」、「Ca の添加歩留」、「鋳塊内のCa濃度のばらつき」について、実施例 1 と同様の手順で評価した。評価結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 2】

	金属Ca		被覆銅材	体積比 V_{Cu}/V_{Ca}	質量比 W_{Cu}/W_{Ca}
	形状	サイズ	酸素含有量 (質量ppm)		
本発明例11	塊状	粒径 20 mm	9	0.03	0.15
本発明例12	塊状	粒径 50 mm	85	3.01	15.13
本発明例13	塊状	粒径 95 mm	32	0.54	2.7
本発明例14	塊状	粒径 95 mm	98	5.96	29.98
参考例15	棒状	$\phi 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$	12	0.05	0.24
参考例16	棒状	$\phi 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$	51	0.12	0.63
参考例17	棒状	$\phi 35 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$	30	1.03	5.19
参考例18	棒状	$\phi 35 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$	72	4.83	24.32
本発明例19	粒状	粒径 2 mm	5	2.38	11.95
参考例20	線状	$\phi 3 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$	19	2.01	10.13

【 0 0 5 4 】

【表 3】

	目標Ca濃度 (原子%)	Ca添加時の 浮遊物	鑄塊の 巻き込み	Caの 添加歩留(%)	Ca濃度の ばらつき
本発明例11	0.2	○	◎	99	○
本発明例12	9.5	△	○	95	△
本発明例13	2	○	◎	98	○
本発明例14	2	○	◎	99	○
参考例15	3.5	○	◎	98	○
参考例16	4.5	○	◎	97	○
参考例17	7	○	○	98	○
参考例18	8.5	○	○	95	○
本発明例19	0.5	○	◎	99	○
参考例20	1.5	○	◎	98	○

【0055】

表2及び表3に示すように、本発明例11 - 14、19においては、上述した比較例1, 2に比べて、Ca添加時の酸化物の浮遊物の発生が抑制され、鑄塊への酸化物の巻き込みが少なくなっていた。また、Ca添加歩留が高く、鑄塊内のCa濃度のばらつきも抑えられていた。金属Caの形状、大きさが異なる場合であっても、酸素含有量が100質量ppm未満の銅材によって被覆し、金属Caの体積 V_{Ca} と被覆された銅の体積 V_{Cu} との体積比 V_{Cu}/V_{Ca} 、及び、金属Caの重量 W_{Ca} と被覆された銅の重量 W_{Cu} との重量比 W_{Cu}/W_{Ca} を所定の範囲内とすることで、Caを確実に添加できることが確認された。

【0056】

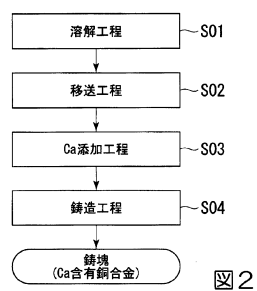
以上のことから、本発明例によれば、Ca濃度を精度良く調整できるとともに、Ca酸化物の巻き込みを抑制し、表面品質に優れた鑄塊を得ることが可能である。

【符号の説明】

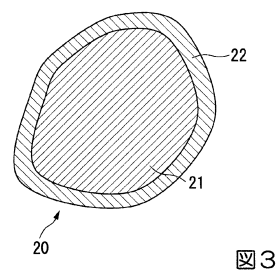
【0057】

- 1 鑄塊(Ca含有銅合金)
- 20 銅被覆Ca材
- 21 コア部
- 22 被覆部

【圖 2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
B 2 2 D	11/00	(2006.01)	B 2 2 D	11/00	F
B 2 2 D	1/00	(2006.01)	B 2 2 D	1/00	F
B 2 2 D	21/00	(2006.01)	B 2 2 D	1/00	J
B 2 2 D	11/11	(2006.01)	B 2 2 D	21/00	B
			B 2 2 D	11/11	B

(72)発明者 熊谷 訓
大阪府堺市西区築港新町3丁1番9号 三菱マテリアル株式会社 堺工場内

(72)発明者 園畠 喬
福島県いわき市小名浜字吹松15-2 三菱マテリアル株式会社 銅加工開発センター内

(72)発明者 大戸 路暁
大阪府堺市西区築港新町3丁1番9号 三菱マテリアル株式会社 堺工場内

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開平07-179926(JP,A)
特開2013-014808(JP,A)
特開昭55-097419(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 2 2 D 11/00
B 2 2 D 1/00
C 2 2 C 1/00
C 2 2 B 9/00